

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

Optimització de processat de materials compostos duals mitjançant algoritmes genètics

MEMÒRIA

Autor: David Santín Serrano
Director: Xavier Fernàndez Francos i Xavier Ramis Juan
Convocatòria: Juny 2018



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Durant el processat de compostos termoestables poden aparèixer pics de temperatura i gradients tèrmics i de conversió degut a l'exotermicitat de la polimerització i la baixa conductivitat tèrmica del material, conduint a degradació tèrmica i tensions residuals que poden comprometre la qualitat del component processat. Els sistemes de curat dual permeten controlar el processat degut a la combinació de dues reaccions seqüencials amb cinètiques diferents, permetent arribar a un estadi intermedi estable, a partir del qual l'exotermicitat és molt més controlable i els perfils de temperatura i conversió són molt més uniformes. Tanmateix, això pot conduir a un augment important del temps de processat, que cal per tant optimitzar per tal de mantenir o augmentar la seva productivitat, sense comprometre la qualitat del component processat. En aquest projecte es simularà mitjançant MATLAB el processat fent servir models de conducció 1D basats en diferències finites, i s'aplicaran procediments d'optimització matemàtica basats en algoritmes de tipus genètic per tal de determinar el compromís entre qualitat del component i economia del processat, per a un sistema de curat dual prèviament estudiat.

Índex

Prefaci.....	6
Origen del projecte	6
Motivació	6
Objectius	7
1. Introducció	9
1.1 Materials termostables	9
1.2 Sistemes duals	11
1.3 Processat.....	12
2. Experimental	13
2.1 Reactius.....	13
2.2 Preparació de formulacions.....	15
2.3 Preparació de mostres per anàlisi	15
2.3.1 Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)	16
2.3.2 Conductivitat tèrmica.....	19
3. Anàlisi cinètica	20
3.1 Anàlisi isoconversional	20
3.2 Ajustament del model cinètic.....	22
3.3 Temps d'inducció	23
3.4 Metodologia d'anàlisi	24
4. Simulació de perfils de reacció en geometries 1-D.....	25
4.1 Mètode de càlcul	26
4.1.1 Algoritme explícit.....	29
4.1.2 Algoritme implícit.....	32
4.1.3 Algoritme Crank-Nicolson	34
4.1.4 Generació de calor	35
4.1.5 Velocitat de reacció	36
4.2 Model de propietats termofísiques	36
4.2.1 Densitat	36
4.2.2 Calor específica	37
4.2.3 Conductivitat tèrmica	38
4.2.4 Coeficients de convecció	38
4.2.5 Propietats termofísiques de filler	38
4.3 Condicions.....	39

4.3.1 Condicions inicials	39
4.3.2 Integració i control de pas	40
4.4 Optimització	41
5. Resultats.....	42
5.1 Caracterització dels materials.....	42
5.1.1 Anàlisi calorimètrica del procés de curat	42
5.1.2 Temperatura de transició vítria.....	47
5.1.3 Model $T_g - x$	47
5.1.4 Calor específica	48
5.1.5 Conductivitat tèrmica.....	49
5.2 Simulació.....	50
5.2.1 Simulació dels escenaris de curat dual.....	50
5.2.2 Anàlisi de l'optimització.....	56
6. Avaluació d'impacte ambiental	60
7. Avaluació econòmica.....	61
Conclusions	62
Agraïments	63
Referències	64
Llista de gràfics	67
Llista de taules	68
Llista de figures.....	69

Prefaci

Origen del projecte

El grup de recerca del Laboratori de Termodinàmica i Fisicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB ha dut a terme una recerca en el camp dels polímers termostables durant més de 25 anys, dels quals, els 15 últims han estat en col·laboració amb el Departament de Química Analítica i Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona. La investigació ha estat relacionada amb el processat i la caracterització de nous materials termostables amb propietats tèrmiques i mecàniques òptimes, a través de tècniques calorimètriques, termomecàniques, espectroscòpiques, etc.

Cal destacar els treballs realitzats sobre formigons de polímers, materials compostats per a aplicacions de modelatge (SMC), curat de pintures en pols, xarxes interpenetrades de polímers (IPN), resines epoxi i polièster insaturades i la utilització de polímers dendrítics per a la millora de les prestacions tèrmiques i mecàniques de polímers termostables. A més, s'ha adquirit una àmplia experiència en anàlisi cinètica de processos de curat, amb l'objectiu d'optimitzar aquest procés pel que fa a la reducció de temps i energia. En els darrers anys el grup ha centrat les seves tasques de recerca en el desenvolupament de nous material termostables per aplicacions avançades, utilitzant la química *click* i el curat dual en dues etapes.

Actualment s'està desenvolupant un projecte de recerca sobre aquest tipus de sistemes de curat, en el qual es projecta controlar l'exotermicitat i els perfils de reacció durant el processat de components amb un cert gruix. No únicament es volen controlar aquests dos aspectes, sinó que també es vol fer de forma ràpida i amb resultats acurats.

Motivació

Malgrat les seves excel·lents propietats tèrmiques i mecàniques, associades al seu elevat grau d'entrecreuant, les resines epoxi presenten certes limitacions en quant a conformabilitat i processabilitat. Aquests polímers termostables se solen obtenir a partir de la reacció de monòmers, oligòmers o bé resines, activades per l'aplicació de calor o llum UV, i amb l'ajuda d'iniciadors o catalitzadors adequats. Durant el curat, la mescla líquida es transforma en una xarxa entrecreuada amb resistències tèrmica i mecànica elevades. Aquesta resistència tèrmica no permet dissipar de forma apropiada la calor generada durant el procés. Amb l'objectiu de controlar la dissipació de calor i les tensions mecàniques generades a

conseqüència dels disparaments tèrmics, el curat dual és una possible solució. Aquest procés combina dues etapes de curat, permetent un processat flexible sense restriccions de temps-temperatura i amb un bon control en les propietats del material en l'estat intermedi, sense la necessitat d'utilitzar dissolvents, els quals es podrien fer servir per evitar "sobrecurar" la mostra en la primera etapa.

En aquest projecte es treballa un procés de curat dual concret, consistent en la reacció d'una resina epoxi i una amina, amb un excés d'epoxi que polimeritza iniciat per una amina terciària amb latència tèrmica. En un projecte anterior [1] es va mostrar la viabilitat del concepte en un altre sistema epoxi dual i es va evidenciar el conflicte generat degut al control de l'exotermicitat en el curat d'una mostra d'un cert gruix, fent disminuir la homogeneïtat de la mostra final. A més, el codi generat no era eficient des d'un punt de vista computacional, cosa que feia inviable la optimització numèrica dels paràmetres de processat. Per aquest motiu, s'ha desenvolupat una eina d'anàlisi i simulació, permetent controlar l'avenç de dita reacció, sota unes condicions adients de processat i de propietats de la peça.

Objectius

A partir d'aquesta eina d'anàlisi i simulació treballada anteriorment, es pretén millorar el control de l'evolució de les dues etapes del curat, obtenint resultats més ajustats a la realitat, sense perdre de vista la senzillesa i l'eficiència del que s'està fent. Es plantegen els següents tres objectius:

1. Millora de l'eina de simulació treballada en l'estudi previ del projecte, mitjançant codi MATLAB, en el qual els models matemàtics que representen la transferència de calor de la peça processada cobrin un sentit físic més proper a la realitat. A més a més, tenint en compte la importància del temps en la formació del polímer, es buscarà introduir restriccions en el codi de manera que les simulacions no perdin informació important a causa dels intervals temporals empleats.
2. Determinar la cinètica de la reacció i les propietats termofísiques del sistema epoxi-amina. Per obtenir aquestes dades, es realitzarà un anàlisi experimental amb les tècniques adequades per determinar les característiques inherents a cada sistema. Els resultats trobats s'incorporaran al programa.
3. Optimitzar el curat. Un cop introduïdes les propietats de la resina al programa, interessa trobar quin és el programa tèrmic més ràpid i que presenta una evolució

tèrmica el més homogènia possible. Això es durà a terme mitjançant algoritmes genètics, gràcies als quals es podrà trobar una relació qualitat-temps òptima.

Un cop assolits aquests objectius, el següent pas a seguir consistiria en realitzar una validació experimental, en la qual, entre altres molts aspectes, es recalcularia la conductivitat tèrmica de tal forma que els valors d'aquesta fossin reals per a tot estat del polímer. Un possible mètode per desenvolupar aquest objectiu podria ser mitjançant enginyeria inversa, on a partir de resultats experimentals es construiria la base matemàtica per realitzar les simulacions.

Tanmateix, aquests darrers objectius queden fora de l'abast d'aquest projecte.

1.Introducció

1.1 Materials termostables

El comportament dels polímers amb la temperatura és una de les principals característiques que fa diferenciar-ne dos tipus: termoplàstics i termostables. El primer té un comportament vítri per sota d'una determinada temperatura (temperatura de transició vítria, T_g) a partir de la qual es torna gomós i flueix per sobre de l'anomenada temperatura de reblaniment. En canvi, un material termostable es manté dimensional i mecànicament estable per sobre de la seva T_g , fins que es veu sotmès a una temperatura en què comença a degradar-se [2,3]. Aquest procés implica la impossibilitat de reutilització dels termostables, a diferència dels termoplàstics, que poden portar-se d'estat vítri a fluid sense cap limitació per mitjà d'escalfaments o refredaments consecutius

Aquest comportament és causat per l'estructura molecular que presenta el polímer. La presència d'entortolligaments físics entre les seves cadenes dona un caràcter termoplàstic al polímer. Si, a més a més, les cadenes tenen la capacitat d'interaccionar químicament mitjançant enllaços covalents, el polímer té un caràcter termostable. Aquest fet s'explica per l'elevada energia que pot absorbir un enllaç químic abans de trencar-se. Així doncs, com els entrecreuaments químic no es veuen afectats fins a elevades temperatures, l'estructura del polímer pràcticament no es modifica ni presenta fluència un cop estigui curat.

En el conformat d'un polímer, la funcionalitat d'aquest indicarà el tipus d'estructura que formarà. Podem obtenir una estructura tridimensional (reticulada) a partir de monòmers o precursors de funcionalitat més gran que dos, donant polímers termostables. La Figura 1 mostra les diferents etapes del procés de curat d'un material termostable [2].

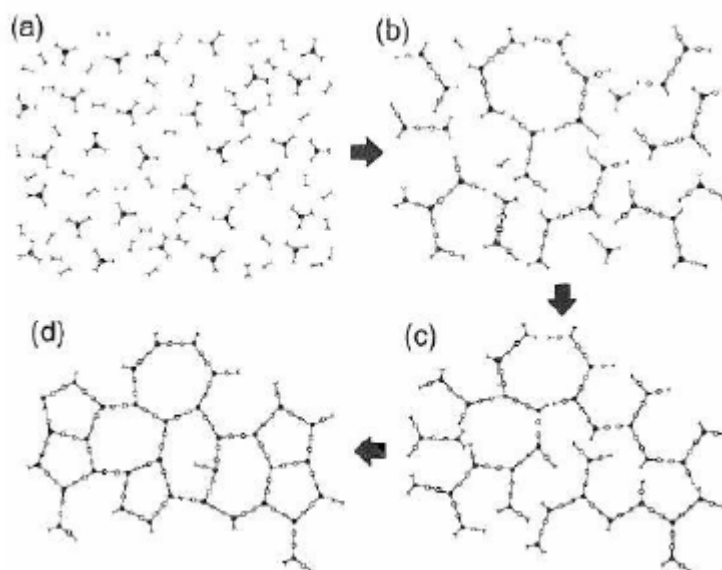


Figura 1. Procés del curat de polímers termoestables

En la primera imatge (a), s'observa l'existència de dos tipus de monòmers diferents, un amb tres grups reactius (funcionalitat 3), i un altre amb dos (funcionalitat 2). L'agent de funcionalitat 3 és l'encarregat de dotar al polímer amb una estructura reticulada. Podem veure com a la segona imatge (b) les cadenes polimèriques comencen a créixer, fins a arribar a (c), on l'estat de la mescla arriba a un punt anomenat estat de gelificació, α_{gel} , on coexisteix una cadena polimèrica amb pes molecular infinit, i una part de fase soluble sense reaccionar. Un cop aquesta fase soluble reaccioni, acabarà el procés de curat (d).

La gelificació es produeix per la formació d'una macromolècula amb una massa molecular infinita que percola la mostra. El procés de gelificació és irreversible, de manera que, des del punt de vista del processat industrial, una vegada s'arriba a una conversió propera a la de gelificació, el polímer deixa de fluir (la viscositat del polímer es torna infinita) i, conseqüentment, no es pot seguir processant. A partir d'aquest punt, la densitat d'entrecreuament, la temperatura de transició vítria i les propietats mecàniques del material augmenten considerablement.

El coneixement del grau de conversió a la que es troba α_{gel} és important a l'hora de processar el nostre polímer, ja que, a partir d'aquest valor, el polímer agafarà forma reticulada arribant a un punt irreversible [2]. Per a aquest treball, el grau de conversió de la resina serà un factor clau a l'hora de realitzar simulacions. En aquest estudi, considerant un curat dual, l'aparició

d'aquest grau de conversió es veurà aparèixer a partir de la segona etapa. Més endavant es farà incís en el per què d'aquest fet.

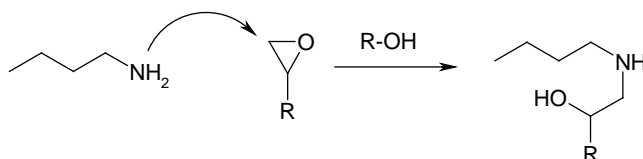
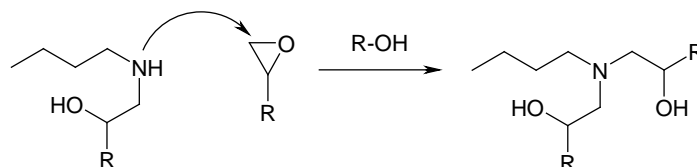
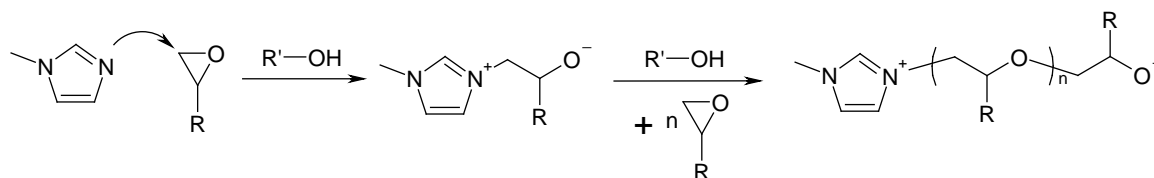
Un altre factor important a tenir en compte és la vitrificació del material. Aquesta es dona per sobre d'un nivell de temperatura anomenat temperatura de transició vítria, T_g . Tot i ser reversible, quan el sistema supera aquesta temperatura, la mobilitat de les cadenes i el volum lliure disminueixen i el curat transcorre lentament. Portar el curat a temperatures superiors a la de transició vítria pot facilitar el control del processat donada la baixa velocitat de reacció que té lloc.

La temperatura de transició vítria de cada sistema, T_g , varia en funció de la temperatura a la que dit sistema es troba. En l'apartat 2. Experimental es veurà aquesta evolució, així com la seva evolució respecte el grau de conversió.

Dins de la gran varietat de materials termoestables, tots comparteixen les característiques citades, però presenten diferents químiques, les quals determinen les aplicacions més adequades per a cadascun, tals com recobriments, aïllaments o compòsits, aplicats en tot tipus d'àmbits diferents (món domèstic, electrònica, implants, etc).

1.2 Sistemes duals

Un sistema dual de curat és aquell que es basa en combinar dues reaccions diferents, però compatibles, de polimerització, les quals poden dur-se a terme de forma simultània o seqüencial. Cadascuna d'aquestes reaccions es pot activar mitjançant diferents estímuls, com per exemple calor o irradiació UV. Tractant el curat seqüencial, el material en l'estat intermedi (entre el final de la primera etapa de curat i l'inici de la segona) és estable, processable i, fins i tot, conformable [4,5]. Existeixen diferents possibilitats de combinar processos de polimerització, especialment amb reaccions de tipus click [5], que es poden combinar amb altres reaccions de tipus click [6] o amb homopolimerització d'un excés de monòmers [7-9]. En aquest projecte s'estudia un sistema basat en la policondensació epoxi-amina (Figura 2) que es combina amb la homopolimerització d'un excés de grups epoxi activada mitjançant una amina terciària nucleòfila [9,10] (Figura 3). Els processos reactius apareixen representats a les següents figures.

a. Reacció amina primària**b. Reacció amina secundària***Figura 2. Policondensació epoxi-amina.**Figura 3. Homopolimerització aniònica de grups epoxi iniciada per 1-metilimidazole (1 MI).*

1.3 Processat

En el processat de qualsevol tipus de substància, els efectes produïts durant el curat són importants a tenir en compte. La selecció i el control de la temperatura inicial d'aquest processat resulta sumament important per obtenir unes propietats òptimes posteriorment al processat.

El control del procés pot esdevenir en problemàtica quan es vol processar components complexos i amb un gruix elevat, ja que aquests materials tenen una generació de calor elevada i una capacitat de dissipació baixa, fet que comporta el risc que hi hagi disparements tèrmics i per tant un curat no uniforme. La gelificació i l'entrecreuament progressiu condueix al desenvolupament de propietats mecàniques al material, casos en els quals convé controlar els efectes que aquests dos fenòmens comporten. Si el procés de curat a partir del punt de gel no és uniforme es generen tensions tèrmiques-mecàniques importants que poden provocar l'aparició de diferents defectes a les peces processades i una pèrdua en la seva qualitat i funcionalitat [11-14].

El curat dual ens permet millorar el control durant el processat, controlant el disparament tèrmic de la primera etapa sense afectar a la segona [1]. Mitjançant aquesta metodologia s'arriba a obtenir un estat intermedi uniforme durant el processat, sense entrecreuar o amb un grau d'entrecreuament molt baix. La segona etapa, durant la qual té lloc l'entrecreuament (o la major part) és més lenta i menys exotèrmica, per la qual cosa es poden obtenir perfils de temperatura i conversió molt uniformes [1], i això tindrà un efecte positiu en la qualitat general del component processat, en particular les tensions internes [11,14].

2. Experimental

2.1 Reactius

Els agents químics fets servir en aquest treball són el diglicidil èter de bisfenol A (DGEBA), la dietilentriamina (DETA), i el tetrafenilborat d'1-metilimidazoli (BG). El DGEBA i la DETA són els monòmers, mentre que el BG és un iniciador latent tèrmic descrit recentment. El DGEBA ha estat subministrat per Hexion i la DETA ha estat subministrada per Sigma-Aldrich. El DGEBA s'ha assecat al buit a 80 °C durant 2 hores abans de la seva utilització, i la DETA s'ha fet servir sense purificació prèvia. El BG s'ha preparat a partir de 1-metilimidazole (1MI) i tetrafenilborat sòdic (Sigma-Aldrich) per precipitació en medi àcid i posterior purificació per filtració i recristal·lització, seguint els procediments descrits a la literatura [15], però la preparació i caracterització del BG no formen part d'aquest projecte. La Figura 4 mostra l'estructura química dels reactius utilitzats. La Taula 1 mostra la massa molecular i la massa per equivalent dels diferents reactius. A la Figura 5 es mostra la descomposició tèrmica del BG per donar lloc a l'iniciador actiu, 1MI (esquema adaptat del mecanisme de descomposició per llum UV mostrat a [15]).

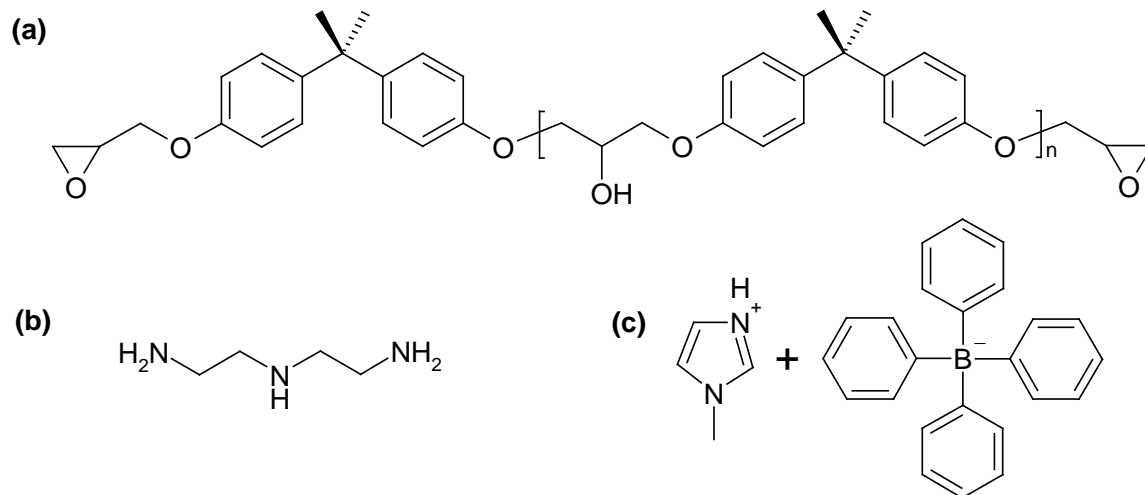


Figura 4. Fórmules químiques dels reactius: DGEBA (a); DETA (b); BG (c)

Taula 1. Masses equivalents de la DGEBA i la DETA i el BG.

Reactiu	M (g/mol)	N_{eq} (eq/mol)	M_{eq} (g/eq)
DGEBA	374	2	187
DETA	103	5	20.6
BG	402.3	1	402.3

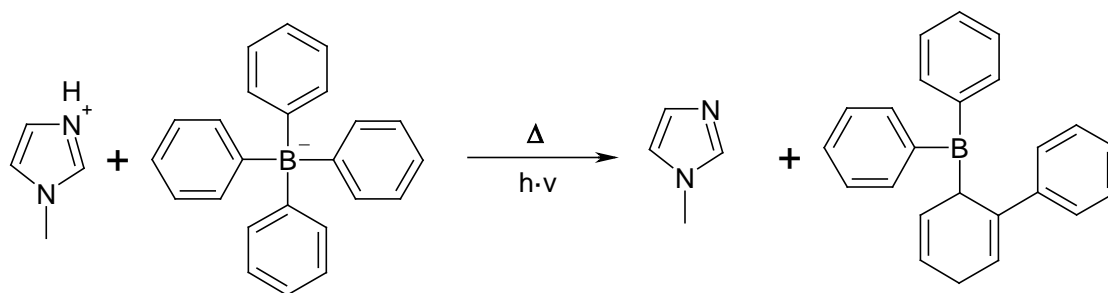


Figura 5. Descomposició de la base latent BG per alliberar l'iniciador MI

2.2 Preparació de formulacions

Per obtenir la resina amb la que es treballarà, es durà a terme una mescla dels reactius anteriors, iniciats pel catalitzador. La base de la reacció és la DGEBA, i serà aquesta a partir de la qual es calcularan les quantitats de cada substància que afegirem a la mescla. La relació entre equivalents reactius de la DETA i equivalents reactius del DGEBA serà de 0.4. Es parteix d'1 g de base i, mitjançant el factor de conversió de l'expressió Eq. 1, li correspondran 0,044 g del reactiu DETA. La quantitat d'iniciador que s'hi afegirà serà un 4% de la quantitat total de reactius que es tinguin, com s'expressa a Eq. 2. En aquest cas, caldran 0,04176 g de iniciador.

$$1 \text{ g DGEBA} \cdot \frac{1 \text{ ee}}{187 \text{ g DGEBA}} \cdot \frac{0,4 \text{ eq}_{DETA}}{1 \text{ eq}_{DGEBA}} \cdot \frac{20,6 \text{ g DETA}}{1 \text{ eH}} = 0,044 \text{ g DETA} \quad \text{Eq. 1}$$

$$1,044 \text{ g reactius} \cdot \frac{4 \text{ g MI}}{100 \text{ g reactius}} = 0,04176 \text{ g MI} \quad \text{Eq. 2}$$

Si es vol obtenir una quantitat de mescla més gran per tal de poder fer més experiments, o més petita per fer-ne menys, la relació entre la massa de DGEBA i la massa de DETA serà la mateixa. La quantitat de iniciador no mantindrà aquesta relació, però seguirà sent el 4% de la massa total de la mescla DGEBA-DETA. La composició de la mescla apareix resumida a la Taula 2.

Taula 2. Composició de la mescla reactiva.

Reactiu	% massa	eq/eq _{DGEBA}
DGEBA	92.10	1
DETA	4.06	0.4
BG	3.84	0.019

2.3 Preparació de mostres per anàlisi

Suposant que es vol preparar una mostra a partir d'1 g de DGEBA, es faran servir els valors obtinguts en les equacions Eq. 1 i Eq. 2. S'afegeix la DGEBA en un pot mesurat sobre una bàscula amb precisió de centèsimes de mil·ligram i, a continuació, s'afegeix la quantitat de BG especificada. La mescla s'homogeneïtza amb agitació magnètica i escalfament fins a una temperatura d'uns 90-100 °C, quan la mescla es torna transparent. Deixem refredar la mescla i hi afegim la DETA. Es mescla amb una espàtula fins que quedi una mescla homogènia.

A partir de la mescla, per tal de poder fer els diferents experiments, es prepararan una sèrie de mostres. Per poder fer l'anàlisi en el calorímetre del laboratori del departament, les mostres s'hauran d'afegir a petits encapsulats, en els quals s'afegiran, aproximadament, uns 12 mg de mescla. També s'afegeixen mostres en uns motlles específics amb una base de material antiadherent, impregnant les seves parets amb silicona, per evitar l'adherència durant el procés de curat. Les mostres als motlles es curen a una estufa a 90 °C durant 2 hores seguides d'un post-curat a 180 °C de 2 hores.

La mostra que no s'encapsula ni s'afegeix en un motlle, per evitar que la reacció avanci i poder-la fer servir posteriorment, es conserva en un congelador a una temperatura aproximada de -18 °C.

2.3.1 Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Quan es vol mesurar la calor absorbida o alliberada per una mostra, aquesta tècnica ho permet mitjançant diferents programes tèrmics, com pot ser un escalfament, un refredament o una temperatura constant. La calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) és molt emprada per caracteritzar tèrmicament materials polimèrics, en particular els termoestables [2,3].

Per aplicar aquesta tècnica, s'ha fet servir el calorímetre *Mettler Toledo* model *DSC822e* equipat amb braç robòtic per a la inserció automàtica de mostres al forn (Figura 6), el qual opera de forma automatitzada un cop s'inicia el programa tèrmic des de l'ordinador. També s'ha fet servir el calorímetre *DSC821e*, sense braç robòtic (inserció manual de mostres).



Figura 6. Mettler DSC822e

Determinació de la calor de reacció i dades cinètiques

Ambdós paràmetres es determinen en un mateix assaig que permet determinar la quantitat de calor alliberada i la velocitat a la qual s'allibera, amb DSC. El tipus d'assaig que s'ha utilitzat és a velocitat d'escalfament constant (dinàmic) o amb una temperatura constant (isotèrmic).

En l'Eq. 3 s'assumeix que en el procés de curat la calor de reacció evoluciona proporcionalment a la conversió, de manera que la velocitat de reacció és proporcional al flux de calor [3]. Per a cada instant, es determina la conversió (x) com la quantitat de calor alliberada (Δh_t) respecte la calor total de reacció, d'acord amb l'Eq. 4.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\left(\frac{dh}{dt}\right)_t}{\Delta h_{total}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$x = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{total}} \quad \text{Eq. 4}$$

D'aquesta manera s'extreu la conversió a cada instant, i fent-ne la derivada respecte el temps, s'obté la velocitat de reacció. Els resultats obtinguts s'usen com a dades de partida per establir els models cinètics. S'ha fet servir el software *STARe* de *Mettler* per a l'anàlisi de les corbes experimentals i l'obtenció de les corbes de conversió i velocitat. La línia base escollida per a la integració de les corbes dinàmiques ha estat del tipus línia recta. Per als experiments isotèrmics s'ha fet servir una línia base horitzontal, ajustada a la dreta.

Mesura de Cp i determinació de Tg

La determinació de la Tg dels materials inicial, intermig i final, i la Cp, s'han realitzat en un mateix conjunt d'experiments, seguint el procediment indicat a les normes *DIN 51007* i *STM E-1269*.

- S'ha preparat la formulació i s'han preparat 3 càpsules per l'anàlisi del material sense reaccionar, la del material intermig i la del material final. En paral·lel s'ha omplert un motlle amb la formulació per tal de preparar mostres per fer la determinació de conductivitat tèrmica.

- La càpsula amb el material sense reaccionar s'ha analitzat immediatament després de la preparació de la formulació, en un experiment al calorímetre DSC822e de -100 a 100 °C a 10 °C/min, en atmosfera de nitrogen.
- Les altres càpsules i les mostres s'han posat al forn a 90 °C durant 1 hora, i se n'ha extret la càpsula per a l'anàlisi del material intermig al calorímetre DSC822e, de -100 a 150 °C a 10 °C/min en atmosfera de nitrogen.
- La tercera càpsula i les mostres s'han mantingut al forn i s'ha completat el curat a 180 °C durant 3 h. La càpsula amb la mostra completament curada s'ha analitzat al calorímetre DSC822e de 25 a 250 °C a 10 °C/min, en atmosfera de nitrogen.

Per tal de completar la mesura de la C_p s'ha preparat una càpsula amb alúmina (material de referència) i una buida, i s'han analitzat al calorímetre DSC822e de -100 a 250 °C a 10 °C/min en atmosfera de nitrogen.

La T_g s'ha determinat com al punt mig en el salt de capacitat calorífica ΔC_p que té lloc durant la transició vítria. Els resultats d'aquests anàlisis són T_{g0} , T_{gint} i $T_{g\infty}$ (les T_g dels materials inicial, intermig i final, respectivament) i Δc_{p0} , Δc_{pint} i $\Delta c_{p\infty}$ (el salt de capacitat calorífica dels materials inicial, intermig i final, respectivament).

A partir d'aquestes dades es pot determinar la relació $T_g - x$ [1], [4] per al primer i segon procés. Per al primer procés:

$$\ln T_{g1}(x_1) = \frac{(1 - x_1) \cdot \ln T_{g0} + \lambda_1 \cdot x_1 \cdot \ln T_{gint}}{(1 - x_1) + \lambda_1 \cdot x_1} \quad \text{Eq. 5}$$

On x_1 és el grau de conversió del primer procés, i $\lambda_1 = \Delta c_{pint}/\Delta c_{p0}$ és un paràmetre relacionat amb la pèrdua de mobilitat segmental del material degut al procés d'entrecreuament, corresponent en aquest cas al primer procés. Les T_g han d'estar expressades en K.

Per al segon procés:

$$\ln T_{g2}(x_2) = \frac{(1 - x_2) \cdot \ln T_{gint} + \lambda_2 \cdot x_2 \cdot \ln T_{g\infty}}{(1 - x_2) + \lambda_2 \cdot x_2} \quad \text{Eq. 6}$$

On x_2 és el grau de conversió del segon procés (suposant que s'ha completat el primer), i $\lambda_2 = \Delta c_{p\infty}/\Delta c_{pint}$ és un paràmetre relacionat amb la pèrdua de mobilitat segmental del material degut al procés d'entrecreuament, corresponent en aquest cas al segon procés.

Per a la determinació de la C_p s'ha fet servir la següent expressió:

$$C_{p,mostra} = \frac{S_{mostra} - S_{blanc}}{S_{referència} - S_{blanc}} \cdot \frac{m_{referència}}{m_{mostra}} \cdot C_{p,referència} \quad Eq. 7$$

On S_{mostra} , $S_{referència}$ i S_{blanc} són les senyals calorimètriques de la mostra, referència i blanc, respectivament, i $m_{referència}$ i m_{mostra} són les masses de la referència i la mostra, respectivament, i $C_{p,referència}$ és la C_p del material de referència, alumina, que té la següent expressió [17]:

$$C_{p,referència} = -0,000004 \cdot T^2 + 0,0023 \cdot T + 0,7159 \quad (\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}) \quad Eq. 8$$

On la T està expressada en $^\circ\text{C}$.

2.3.2 Conductivitat tèrmica

Com s'ha esmentat a l'inici de l'apartat 2.3, una part de la mostra preparada pel seu anàlisi es disposa en uns motlles. Les dimensions d'aquests motlles són $25 \times 12 \times 3 \text{ mm}^3$. Un cop afegida la silicona i omplert el motlle amb la resina, aquesta s'analitza mitjançant un equipament *Linseis*.

El mètode emprat és el *Transient Hot Bridge* (THB) [18], el qual fa una mesura transitòria en la que determina la conductivitat i la difusivitat tèrmica. A la Figura 7 es pot veure un esquema del sistema de mesura, el qual utilitza una tira conductora com a font de calor i sensor de temperatura. Aquesta tira, situada entre dos fragments de mostra, provoca un increment de temperatura en la mostra, el qual correspon a la capacitat de transportar calor.

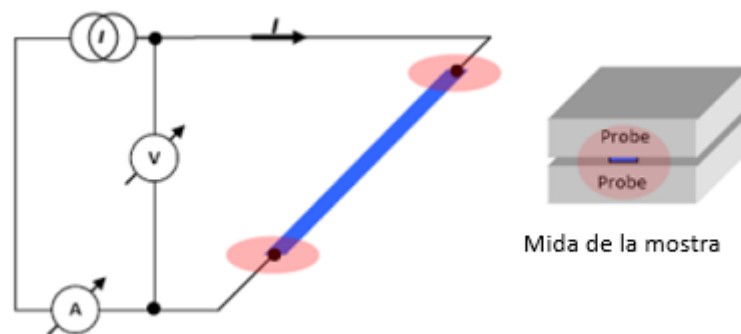


Figura 7. Esquema del funcionament del mètode THB per mesurar la conductivitat tèrmica

Aquesta tècnica ofereix bons resultats quan les conductivitats tèrmiques a analitzar es troben entre 1 i 100 $W/(m \cdot K)$, tot i que presenta pèrdues calorífiques en els conductors elèctrics, generant una distribució heterogènia de la temperatura de la tira, generant una mesura desviada.

Els assajos s'han realitzat només en mostres curades completament i a temperatura ambient.

3. Anàlisi cinètica

3.1 Anàlisi isoconversional

L'anàlisi cinètica isoconversional avalua la dependència de l'energia efectiva d'activació amb el grau de conversió o la temperatura, i fa servir aquesta dependència per fer prediccions cinètiques i per explorar mecanismes de processos de estimulació tèrmica [19].

L'expressió bàsica per iniciar l'anàlisi és la següent:

$$\frac{dx}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(x) \quad \text{Eq. 9}$$

D'aquesta equació podem deduir dos termes, un depenent del grau de conversió, x , i un de la temperatura, T , que podem escriure tal que així:

$$\frac{dx}{dt} = k(T) \cdot f(x) \quad \text{Eq. 10}$$

La funció $k(T)$ és la constant cinètica, que s'expressa segons l'equació d'Arrhenius com:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Eq. 11}$$

A és el factor pre-exponencial, mentre que E és l'energia d'activació de la reacció. Coneixent aquests dos termes i la funció $f(x)$, es pot caracteritzar totalment el procés cinètic.

Considerant un grau de conversió constant, podem calcular l'energia d'activació aparent a partir de l'expressió Eq. 9, aplicant logaritmes a tots dos costats de l'equació, obtenint:

$$E_x = - \frac{\partial \ln\left(\frac{dx}{dt}\right)}{\partial \left(\frac{1}{RT}\right)} \Bigg|_x \quad \text{Eq. 12}$$

Si seguim considerant un grau de conversió constant, i ara prenem un conjunt de experiments amb diferents ratis de temperatura, i , podem reorganitzar l'equació Eq. 9 per formar el que s'anomena *Mètode diferencial isoconversional de Friedman*:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x,i} = \ln[A_x \cdot f(x)] - \frac{E_x}{RT_{x,i}} \quad \text{Eq. 13}$$

Per evitar els problemes de la integració numèrica que comporta el mètode diferencial, es fan servir mètodes integrals isoconversionals [19], de manera que sota condicions isotèrmiques, per exemple, es defineix la funció $g(x)$ com a la forma integral del model cinètic.

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t A \cdot e^{-E/RT} \cdot dt \quad \text{Eq. 14}$$

Integrant la part dreta, la qual és directe gràcies a ser un procés isotèrmic, i aplicant logaritmes podem obtenir una expressió la qual ens permet calcular el temps que triga la reacció en obtenir un grau de conversió determinat [20]:

$$\ln(t_{x,i}) = \ln\left(\frac{g(x)}{A_x}\right) + \frac{E_x}{RT_i} \quad \text{Eq. 15}$$

Per tant, la representació de $\ln(t_{x,i})$ front a $(R \cdot T_i)^{-1}$ per als diferents experiments avaluats al grau de conversió x permet determinar molt fàcilment E_x com la pendent i $\ln(g(x)/A_x)$ com l'ordenada a l'origen.

Cal fer referència a la diferència entre els paràmetres cinètics obtinguts a través del mètode d'integració isoconversional i a la integració del mètode diferencial, ja que en la que s'ha fet servir es té en compte tot el procés reactiu fins arribar al grau de conversió x , no un valor instantani [21].

Un altre mètode d'integració isoconversional pot consistir en considerar una velocitat d'escalfament constant. D'aquesta forma, sobre l'equació Eq. 14 s'aplicaria un canvi de variable (Eq. 16) i s'arribaria a l'expressió Eq. 17.

$$dt = \frac{dT}{\beta} \quad \text{Eq. 16}$$

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^T \frac{A}{\beta} \cdot e^{E/RT} \cdot dT \quad \text{Eq. 17}$$

Aquesta última expressió necessita de mètodes numèrics per a la seva resolució i considera el valor zero com a fora de rang per a valors admissibles de la temperatura T . Un exemple per poder aplicar l'expressió Eq. 17 és el mètode de *Kissinger-Akahir-Sunose*, el qual fa la consideració $E \gg 2RT$, obtenint [20]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{x,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_x \cdot R}{g(x) \cdot E_x}\right) - \frac{E_x}{R \cdot T_{x,i}} \quad \text{Eq. 18}$$

Com es pot apreciar, aquesta metodologia limita el procés isoconversional a conversions isotèrmiques, les quals són més complicades de dur a terme que no pas un procés d'escalfament constant. Amb aquesta metodologia dinàmica, tanmateix, es poden determinar els paràmetres E_x i $\ln\left(\frac{A_x}{g(x)}\right)$ i estimar amb un grau d'aproximació raonable els temps de curat en experiències isotèrmiques mitjançant l'equació Eq. 15, i d'aquesta manera poder programar els experiments isotèrmics a partir dels quals s'obtingran els paràmetres cinètics d'un model més detallat.

3.2 Ajustament del model cinètic

Hi ha molts mètodes numèrics que ajusten dades cinètiques a models que assumeixen la independència de $k(T)$ i $f(x)$, tot i que el curat de termostables és més complex i això no es compleix, donant lloc a models més complexos.

Un dels models més habituals per a modelar la reacció en funció de la seva cinètica pel cas de termoestables és el de Kamal (Eq. 19) [3], el qual determina la reacció prenent la velocitat de reacció com a funció del temps i el grau de conversió.

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 \cdot x^m) \cdot (1 - x)^n \quad \text{Eq. 19}$$

Si es vol ajustar el model cinètic d'un procés més complex, cal incorporar més constants a l'equació [22], de forma que aquest expliqui més sobre el seu funcionament. L'equació Eq. 20 és una mostra, cada constant de la qual ve definida segons l'expressió Eq. 21.

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k'_1 \cdot x^{m_1}) \cdot (1 - x)^n + \sum_{i=2}^n k_i \cdot x^{m_i} \cdot (1 - x)^{n_i} \quad \text{Eq. 20}$$

$$k_i = e^{\left(\ln A_i - \frac{E_i}{R \cdot T}\right)} \quad \text{Eq. 21}$$

Els paràmetres A_i , E_i , m_i i n_i s'ajusten fent ús de mètodes de regressió no lineal de múltiples variables respecte la corba $dx/dt - x$ (o $x - t$ si integrem numèricament l'expressió Eq. 15).

En el cas d'aquest treball, en el codi MATLAB s'ha ajustat el model cinètic segons les expressions Eq. 22, referent a la primera etapa del curat, i Eq. 23, referent a la segona.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot x_r^{m_1} \cdot (1 - x_r)^{n_1} + k_2 \cdot x_r^{m_2} \cdot (1 - x_r)^{n_2} \quad \text{Eq. 22}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \cdot y_r^{m_1} \cdot (1 - y_r)^{n_1} + \dots + k_4 \cdot y_r^{m_4} \cdot (1 - y_r)^{n_4} \quad \text{Eq. 23}$$

3.3 Temps d'inducció

En certs sistemes, durant l'etapa inicial de la reacció, hi ha un període de temps en el que la mescla no està reaccionant, degut a possibles agents inhibidors, retardant aquests la polimerització [23]. Segons la temperatura del sistema, aquest temps varia, tenint a majors temperatures menors temps d'espera. En altres casos, l'inici de la reacció és tan lent que es pot assimilar a un període d'inducció [22].

Aquest fenomen comporta la necessitat de definir un mètode per detectar l'inici de la reacció i poder-lo expressar en forma de model. Aquest model també pot ajudar a millorar com ajustem les corbes $x-t$, ja que es troba certa incertesa en la determinació de la velocitat durant l'inici de la reacció.

Aprofitant l'anàlisi isoconversional treballat anteriorment, es defineix el temps d'inducció com el temps necessari per assolir un grau de conversió x_{ind} petit, però mesurable. Aprofitant l'expressió Eq. 14, es pot definir la següent equació:

$$\frac{g(x_{ind})}{A_{ind}} = \int_0^t e^{E_{ind}/RT} \cdot dt \quad \text{Eq. 24}$$

Fent servir dades isotèrmiques o dinàmiques, els paràmetres E_{ind} i $\ln(g(x_{ind})/A_{ind})$ són fàcilment determinables per regressió lineal. Combinant dades de tots dos experiments es pot fer un ajust simultani, però s'ha de fer ús d'una regressió no lineal múltiple. Coneguts aquests termes, el període d'inducció per a un programa de temperatura arbitrari queda definit segons l'equació Eq. 25. Mentre aquesta es compleixi, es pot aproximar tant la conversió (Eq. 26) com la velocitat inicial de la conversió (Eq. 27) [22]:

$$\int_0^t e^{-E_{ind}/RT} \cdot dt \leq \frac{g(x_{ind})}{A_{ind}} \quad \text{Eq. 25}$$

$$x \approx x_{ind} \frac{\int_0^t e^{-E_{ind}/RT} \cdot dt}{\frac{g(x_{ind})}{A_{ind}}} \quad \text{Eq. 26}$$

$$\frac{dx}{dt} \approx x_{ind} \frac{e^{-E_{ind}/RT}}{\frac{g(x_{ind})}{A_{ind}}} \quad \text{Eq. 27}$$

Amb l'equació Eq. 27 s'assumeix la dependència de la velocitat de reacció respecte el grau de conversió en els instants inicials. Un cop finalitza el període d'inducció i s'assoleix $x = x_{ind}$, el curat passa a determinar-se per les dades isoconversionals diferencials o pel model cinètic, vàlides per a $x \geq x_{ind}$.

3.4 Metodologia d'anàlisi

Les diferents tècniques d'anàlisi explicades en aquests apartats anteriors, combinades, formen la base de l'anàlisi emprat. En una primera etapa, es tracten les dades experimentals obtingudes:

- Tractament de la senyal calorimètrica per obtenir les corbes $x - t$ i $dx/dt - t$ a partir de la seva integració (o en funció de la temperatura si d'un experiment dinàmic es tracta).
- Interpolació de les dades cinètiques per obtenir els valors de t , dx/dt i T per un rang de conversions x de 0,01 a 0,99, amb un espaiat de $\Delta x = 0,01$.

Per tal d'obtenir els paràmetres cinètics a partir de les dades obtingudes experimentalment, se segueix el procediment següent:

- Obtenció de la relació entre energia d'activació i grau de conversió mitjançant el mètode isoconversional diferencial al conjunt d'experiments dinàmics i isotèrmics.
- Obtenció dels paràmetres A_i , E_i , m_i , i n_i al rang de conversions 0,01-0,99 mitjançant un mètode de regressió no-lineal multi-variable, per tal de determinar el model cinètic de múltiples constants. S'ha definit la funció objectiu Eq. 28:

$$error = \frac{1}{n} \sum \frac{\left| \left(\frac{dx}{dt} \right)_{exp} - \left(\frac{dx}{dt} \right)_{model} \right|}{\left(\frac{dx}{dt} \right)_{exp}} \quad \text{Eq. 28}$$

on $(dx/dt)_{exp}$ i $(dx/dt)_{model}$ són la velocitat de reacció experimental i calculada pel model, respectivament, al mateix grau de conversió, i n és el nombre de punts utilitzats en l'ajustament.

- El límit inferior del rang de conversions per a la determinació dels paràmetres del model cinètic en el punt immediatament anterior equival a la conversió d'inducció ($x_{ind} = 0,01$), la qual ens servirà per obtenir els paràmetres d'inducció E_{ind} i $\ln(g(x_{ind})/A_{ind})$.
- Per últim, s'integraran numèricament les corbes $x - t$ usant els paràmetres d'inducció i del model cinètic per verificar el bon funcionament i la validesa dels paràmetres cinètics obtinguts.

4. Simulació de perfils de reacció en geometries 1-D

En aquest punt es desenvoluparà l'explicació de tot el que s'ha realitzat a nivell de programació, per tal de simular el comportament d'un polímer sotmès a determinats programes tèrmics. S'han volgut comparar diversos algoritmes, per tal de trobar millores, tant a nivell de resultats com de rendiment del programa.

Tot el codi s'ha desenvolupat mitjançant el programari MATLAB, el qual conté eines molt versàtils a nivell de codi i matemàtic, pel que el seu ús ha estat molt eficaç.

Aquest treball parteix d'un projecte anterior, en el qual es volia estudiar el comportament del processat de un polímer, diferenciant dos casos: un curat simple i un curat dual. Donat el bon funcionament dels curats duals i el bon control amb el que es poden dur a terme, aquesta simulació només té com a fi l'estudi d'aquest curat.

Les simplificacions més significatives que s'han pres han estat les dues que es comenten a continuació. Per a tot el desenvolupament de la simulació, s'ha considerat una figura geomètrica simètrica, la dissipació de la calor de la qual, com a conseqüència, també serà simètrica. Per tant, el conformat del polímer d'estudi es realitzarà en un motlle amb simetria respecte un eix. A més a més, s'ha considerat una propagació de la calor unidimensional. La calor es propaga únicament en direcció perpendicular a l'eix de simetria.

A nivell tèrmic, només es consideren calors de transmissió degudes a la generació del propi material, a la conducció d'aquest i amb el motlle, i a la convecció amb l'ambient. Cal esmentar

que en el contacte entre el material i el motlle hi ha una resistència de contacte, la qual s'ha anomenat *inducció* tant en el codi com en el cos del treball.

4.1 Mètode de càlcul

El càlcul a realitzar és el vinculat amb l'exotermicitat dels polímers en el seu conformat. Com s'ha esmentat amb anterioritat, el processat del polímer d'estudi requereix d'un programa tèrmic, en el qual s'aplica una energia calorífica al fluid inicial. Aquesta energia, considerant-la respecte el temps, la podem tractar com a potència. Si, a més a més, ens imaginem variacions molt petites d'aquest concepte respecte el temps, s'obté la següent relació:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \dot{E} \quad \text{Eq. 29}$$

Si ara considerem un cos amb un cert volum, hi podem distingir diversos orígens de la calor que hi interactuen: una calor que entra, una que surt, una que es genera, i una que s'emmagatzema en el cos esmentat. Aquesta interacció es podria escriure segons l'equació de la difusió de la calor:

$$\dot{E}_{ent} + \dot{E}_{gen} - \dot{E}_{surt} = \dot{E}_{emmagatz} \quad \text{Eq. 30}$$

En un element de volum on hi hagi només flux de calor unidireccional, els termes d'entrada i sortida corresponen a la difusió de calor (negligint el flux o difusió d'espècies amb un contingut energètic) per un costat o per l'altre del volum de control. El volum de control té una secció transversal A i un gruix ∂z , essent z la direcció de la transmissió de calor. El valor del volum és, per tant $A \cdot dz$. El balanç anterior es pot reescriure com:

$$\left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)^+ - \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)^- + \dot{Q}_{gen} \cdot \rho \cdot A \cdot dz = \rho \cdot A \cdot \partial z \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 31}$$

On k , ρ i C_p són la conductivitat tèrmica, densitat i capacitat calorífica específica efectives del material al volum de control, respectivament, \dot{Q}_{gen} és la generació de calor per unitat de volum, i T és la temperatura. Els signes $-$ i $+$ especifiquen que la difusió de calor té lloc des de z inferiors o cap a z superiors, respectivament, a la posició de l'element de volum. Si es simplifica i es reorganitza:

$$\frac{\left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)^+ - \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)^-}{\partial z} + \dot{Q}_{gen} \cdot \rho = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 32}$$

Per a elements de volum amb un gruix infinitament petit, això es pot reescriure com:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q}_{gen} \cdot \rho = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 33}$$

Aquesta és l'equació de difusió de calor amb generació que es fa servir normalment en la simulació de processos de curat [2,11,12], assumint transmissió de calor unidimensional.

Ara bé, poden existir diferents condicions de contorn, com ara adiabaticitat (per simetria) en un dels costats del node, o convecció en l'altre costat.

Assumint que les condicions adiabàtiques es donen al costat – de l'element de volum, i que un element adiabàtic es pot representar com la meitat d'un element convencional, es pot escriure:

$$\frac{\left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)^+}{\partial z/2} + \dot{Q}_{gen} \cdot \rho = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 34}$$

Per a un element de volum amb condicions de contorn de convecció, suposant que aquesta tingui lloc al costat + i que el gruix de l'element de volum sigui ∂z :

$$\frac{h \cdot (T_{ent} - T) - \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z}\right)^-}{\partial z} + \dot{Q}_{gen} \cdot \rho = \rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 35}$$

Si es discretitza un cert volum en un conjunt de volums de control o nodes amb un gruix Δz , es discretitza la variació temporal en elements Δt , i es té en compte la posició relativa dels diferents nodes per a definir correctament els gradients tèrmics dins del volum, es poden definir un conjunt d'equacions discretes per al conjunt de nodes, amb les condicions de contorn adequades en els extrems, que es poden integrar numèricament. Tanmateix, la definició d'aquestes equacions pot dependre del mètode d'integració escollit (que es veuran posteriorment).

La definició del sistema a estudiar, per tant, tindria una configuració com la següent: s'assumeix el curat d'un component processat entre dues plaques d'un motlle, que el sotmeten a un programa tèrmic simètric. Per tant, la definició del sistema partirà de l'eix de simetria cap a una de les direccions, la dreta (+) en aquest cas. A l'esquerra, tindriem un node amb condició de contorn (-) adiabàtica (degut a la simetria), a la dreta un node amb condició de contorn (+) de convecció (per simular la transferència de calor des del motlle) i, entre ambdós, un conjunt de nodes on té lloc només la difusió de calor per conducció.

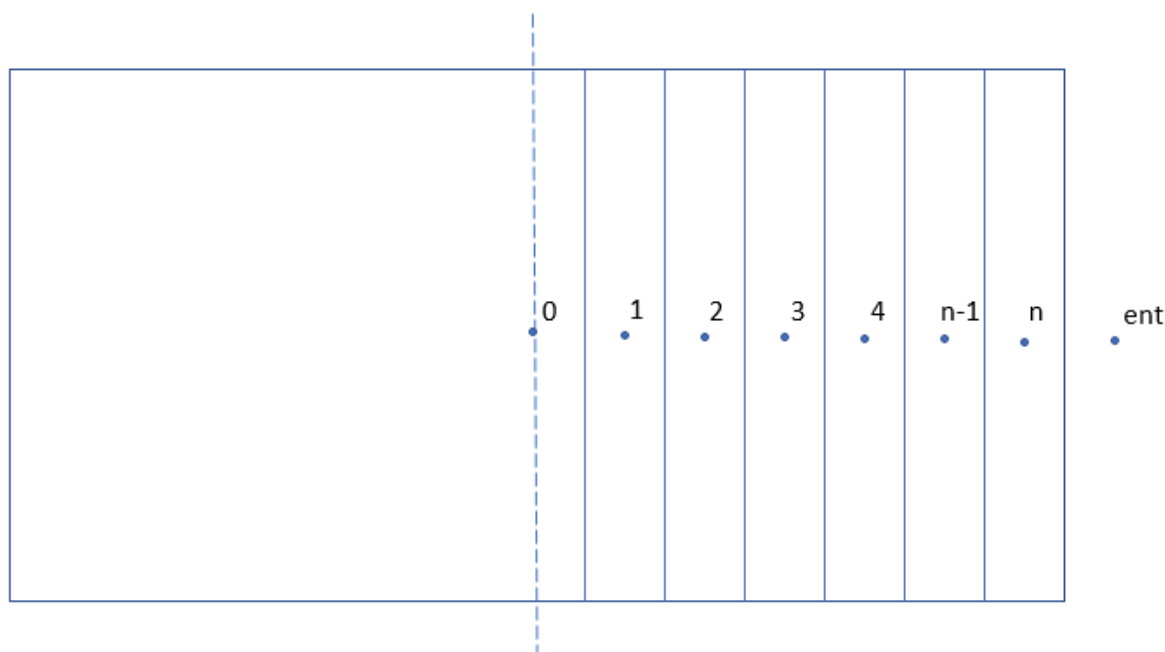


Figura 8. Model discretitzat de la peça de treball

Si ens fixem en la figura anterior, podem veure els tres tipus de nodes esmentats. Considerem un total de $n+1$ nodes, on $n \in [1, n]$. El node 0 (sobre l'eix de simetria) és adiabàtic, degut a la simetria de la figura. La calor que flueix cap a la dreta és la mateixa que flueix cap a l'esquerra, de manera que la resultant és nul·la. Els nodes intermedis són nodes de conducció, ja que el flux de calor només es difon entre el propi material. D'aquests en tenim $n-1$. En canvi, el node n el considerem convectiu, perquè el mecanisme de transferència de calor té lloc entre diferents medis. És important el coneixement del tipus de node del que estem parlant, ja que a l'hora de desenvolupar els diferents mètodes d'integració, la formulació variarà segons aquests.

Al llarg del desenvolupament de les equacions dels diferents algorismes emprats, es trobaran diverses associacions de valors amb freqüència, pel que es treballarà amb ells en lloc de tot el conjunt de valors que agrupen.

$$Fo = \frac{k \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p \cdot \Delta z^2} \quad \text{Eq. 36}$$

$$Bi = \frac{h \cdot \Delta z}{k} \quad \text{Eq. 37}$$

El primer s'anomena nombre de Fourier, el segon és el nombre de Biot, dos nombres adimensionals utilitzats en l'estudi de fenòmens de transferència de calor [24].

El terme de generació s'ha de redefinir de la manera següent:

$$\dot{g} = \frac{\dot{Q}_{gen} \cdot \rho \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p} = \frac{\dot{q}_r \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p} \quad \text{Eq. 38}$$

S'han introduït els termes \dot{q}_r , ϕ_r i ρ_r que corresponen a la calor alliberada per massa de material que reacciona, la fracció en volum que ocupa i la seva densitat, respectivament. Aquesta redefinició és necessària ja que, habitualment, els sistemes que s'estudien estan reforçats amb càrregues o reforços inerts [2,11,12].

4.1.1 Algoritme explícit

El primer mètode d'integració que s'ha estudiat és l'explícit. L'algoritme explícit podria explicar-se de forma simple com a divisions temporals que mantenen la seva temperatura constant respecte l'inici de cada pas d'integració. L'objectiu d'aquest mètode és conèixer quina serà la temperatura d'un node determinat, coneixent la temperatura d'aquest mateix node en l'instant immediatament anterior.

Si es prenen passos d'integració suficientment petits, l'algoritme explícit tindrà un error menyspreable. Malgrat això, qualsevol diferencial de temps no és possible, ja que aquest mètode presenta certes restriccions per garantir la seva estabilitat numèrica [24]. Desenvolupant l'equació de la calor (Eq. 30) i aïllant la temperatura d'un node qualsevol en l'instant següent ($i+1$), podrem veure aquesta restricció.

En aquest cas, considerarem les següents expressions per substituir els termes diferencials de les equacions i transformar-les pel càlcul explícit:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \rho \cdot C_p \cdot \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} \quad \text{Eq. 39}$$

$$k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = k \cdot \frac{T_{n+1}^i + T_{n-1}^i - 2 \cdot T_n^i}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 40}$$

$$\frac{1}{\partial z/2} \cdot \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right)^- = 2 \cdot k \cdot \frac{T_n^i - T_{n-1}^i}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 41}$$

$$\frac{1}{\partial z} \cdot \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right)^+ = k \cdot \frac{T_{n+1}^i - T_n^i}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 42}$$

$$\frac{h \cdot (T_{ent} - T)}{\partial z} = \frac{h \cdot (T_{ent}^i - T_n^i)}{\Delta z} \quad \text{Eq. 43}$$

En tots els nodes es faran servir les expressions Eq. 39 i Eq. 40, corresponents als termes d'acumulació i generació, respectivament. L'equació Eq. 41 es farà servir per a la difusió de calor en els nodes conductius. En el node adiabàtic es farà servir l'equació Eq. 43 per a la transferència de calor, i en el node conductiu les equacions Eq. 41 i Eq. 43.

Node conductiu

Aquest node correspon a qualsevol node n intermedi de la Figura 8.

A partir de les equacions Eq. 31, Eq. 39 i Eq. 40 i, aïllant el valor de la temperatura en el següent instant en un node determinat, arribem a la següent expressió:

$$T_n^{i+1} = Fo \cdot (T_{n+1}^i + T_{n-1}^i) + (1 - 2 \cdot Fo) \cdot T_n^i + \dot{g} \quad \text{Eq. 44}$$

Els valors vàlids de n de l'equació Eq. 44 són els corresponents a l'interval $[1, n - 1]$.

Per obtenir estabilitat en el mètode explícit, s'ha de complir la condició que fa que el terme que acompanya a la variable T_n^i sigui positiu:

$$1 - 2 \cdot Fo \geq 0 \quad \text{Eq. 45}$$

Substituint Fo per la seva equació original depenent de Δt , trobem que aquesta variació de temps, la qual correspon al pas d'integració pres, ha de complir la següent restricció per assegurar l'estabilitat del mètode d'integració:

$$\Delta t \leq \frac{\rho \cdot C_p \cdot \Delta z^2}{2 \cdot k} \quad \text{Eq. 46}$$

Node convectiu

Aquest node és el node de l'extrem dret de la Figura 8. Correspon al node amb subíndex $n-1$, el qual està sotmès per un cantó a conducció, i per l'altre a convecció. D'acord amb les equacions inicials (Eq. 31 i Eq. 35) i les expressions discretitzades (Eq. 36, Eq. 37 i Eq. 38) s'aïlla el valor de T_n^{i+1} arribant a la següent expressió:

$$T_n^{i+1} = Fo \cdot T_{n-1}^i + (1 - Fo - Bi \cdot Fo) \cdot T_n^i + Bi \cdot Fo \cdot T_{ent}^i + \dot{g} \quad Eq. 47$$

Per obtenir estabilitat en el mètode explícit, s'ha de complir la condició que fa que el terme que acompanya a la variable T_n^i sigui positiu:

$$1 - Fo - Bi \cdot Fo \geq 0 \quad Eq. 48$$

Substituint Fo per la seva equació original depenent de Δt , trobem que aquesta variació de temps, la qual correspon al pas d'integració pres, ha de complir la següent restricció per assegurar l'estabilitat del mètode d'integració:

$$\Delta t \leq \frac{\rho \cdot C_p \cdot \Delta z^2}{k + h \cdot \Delta z} \quad Eq. 49$$

Node adiabàtic

El node adiabàtic és el corresponent al node 0 de la Figura 8. Aquest node es troba sobre l'eix de simetria, pel que es comportarà com un node de conducció del qual només hi haurà flux de calor cap a un sentit (en el cas de la imatge esmentada, cap a la dreta). Fent els canvis de variables ja coneguts i aïllant T_0^{i+1} , s'arriba a:

$$T_0^{i+1} = 2 \cdot Fo \cdot T_{0+1}^i + (1 - 2 \cdot Fo) \cdot T_0^i + \dot{g} \quad Eq. 50$$

Les condicions d'estabilitat són les mateixes que en el node de conducció.

Un cop obtingudes totes tres equacions, el sistema queda totalment definit. A partir d'uns valors de temperatura, així com de totes les constants, es podran anar calculant les

temperatures de cada node en l'instant següent. En l'Annex es pot veure el codi fet servir per implementar aquest algoritme explícit.

D'acord amb les condicions d'estabilitat especificades, el temps límit per garantir l'estabilitat depèn de Δz^2 . Això vol dir que, si es pretén augmentar la precisió de la integració mitjançant la discretització en nodes més petits, per exemple la meitat de gruixuts, el temps límit s'haurà de dividir per quatre. Per tant, la càrrega computacional augmentarà per 8 (2 vegades més nodes, i 4 vegades més passos d'integració), el que fa els algoritmes explícits altament ineficients. És per això que s'implementaran algoritmes de tipus implícit, que són incondicionalment estables [24] i per tant es poden mantenir passos d'integració prou grans per tal de no augmentar la càrrega computacional.

4.1.2 Algoritme implícit

El procediment a seguir en aquest apartat és el mateix que en l'algoritme explícit. L'objectiu pel qual es fa servir aquest algoritme, en aquest treball, és el de preparar un conjunt d'equacions per poder desenvolupar, més endavant, un algoritme extret de l'explícit i l'implícit. Així, es fa necessari desenvolupar un conjunt d'equacions per poder-les fer servir després.

L'algoritme implícit es caracteritza per mantenir, durant tot un pas d'integració, la temperatura a la que un cos es trobarà al final d'aquest interval. En la següent figura es pot veure una esquematització. Aquest mètode presenta estabilitat sempre, independentment del valor de Δt escollit. Per tant, es poden agafar intervals de temps tant llargs com es vulguin.

Partint de les equacions Eq. 31 i Eq. 35, i convinant-les amb les Eq. 39, Eq. 41, Eq. 51 i Eq. 52, es procedirà al desenvolupament nodal de les equacions corresponents.

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \rho \cdot C_p \cdot \frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} \quad \text{Eq. 51}$$

$$\dot{g} = \frac{\dot{Q}_{gen} \cdot \rho \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p} = \frac{\dot{q}_r \cdot \phi_r \cdot \rho_r \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p} \quad \text{Eq. 52}$$

$$k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = k \cdot \frac{T_{n+1}^{i+1} + T_{n-1}^{i+1} - 2 \cdot T_n^{i+1}}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 53}$$

$$\frac{1}{\partial z/2} \cdot \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right)^- = 2 \cdot k \cdot \frac{T_n^{i+1} - T_{n-1}^{i+1}}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 54}$$

$$\frac{1}{\partial z} \cdot \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right)^+ = k \cdot \frac{T_{n+1}^{i+1} - T_n^{i+1}}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 55}$$

$$\frac{h \cdot (T_{ent} - T)}{\partial z} = \frac{h \cdot (T_{ent}^{i+1} - T_n^{i+1})}{\Delta z} \quad Eq. 56$$

L'equació Eq. 51 s'utilitzarà pels nodes conductius i adiabàtic, mentre que la Eq. 52 serà pel node convectiu. Seguint el mateix raonament amb els tipus de nodes existents, s'obtenen les següents equacions:

Node conductiu

$$(2 \cdot Fo + 1) \cdot T_n^{i+1} - Fo \cdot T_{n+1}^{i+1} - Fo \cdot T_{n-1}^{i+1} = T_n^i + \dot{g} \quad Eq. 57$$

Node convectiu

$$(1 + Bi \cdot Fo + Fo) \cdot T_n^{i+1} - Fo \cdot T_{n-1}^{i+1} = \dot{g} \cdot Bi \cdot Fo \cdot T_{ent}^{i+1} + T_n^i \quad Eq. 58$$

Node adiabàtic

$$(2 \cdot Fo + 1) \cdot T_0^{i+1} - 2 \cdot Fo \cdot T_{0+1}^{i+1} = T_0^i + \dot{g} \quad Eq. 59$$

A diferència del mètode explícit, les equacions del mètode implícit queden en funció de diversos nodes en l'instant $i+1$. Per resoldre aquest sistema d'equacions mitjançant el programa MATLAB, es construirà un sistema d'equacions matricial, del qual s'aïllaran les expressions de cadascuna de les temperatures nodals. Aquest sistema serà de la forma:

$$A \cdot T_n^{i+1} = \dot{g} + T_n^i + b \quad Eq. 60$$

Els termes A i B de l'expressió anterior corresponen a matrius amb dimensions $n \times n$, mentre que els altres són de dimensions $n \times 1$. La següent expressió mostra els valors de la matriu en el cas d'una divisió de 4 nodes (1 adiabàtic, 2 conductius i 1 convectiu):

$$\begin{pmatrix} 2 \cdot Fo + 1 & -2 \cdot Fo & 0 & 0 \\ -Fo & 2 \cdot Fo + 1 & -Fo & 0 \\ 0 & -Fo & 2 \cdot Fo + 1 & -Fo \\ 0 & 0 & -Fo & 1 + Fo + Bi \cdot Fo \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T_0^{i+1} \\ T_1^{i+1} \\ T_2^{i+1} \\ T_3^{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{g} \\ \dot{g} \\ \dot{g} \\ \dot{g} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} T_0^i \\ T_1^i \\ T_2^i \\ T_3^i \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ Bi \cdot Fo \cdot T_{ent}^{i+1} \end{pmatrix}$$

Eq. 61

Un cop resolt el sistema d'equacions i tingudes les temperatures de l'estat següent definides, aquestes s'escriuen en codi MATLAB i, mitjançant una simulació amb uns valors concrets de les propietats del fluid i del contorn, s'obtenen resultats com el següent:

4.1.3 Algoritme Crank-Nicolson

Un cop s'han deduït les expressions dels algorismes explícit i implícit, es desenvoluparà l'algoritme Crank-Nicolson. Aquest algoritme es caracteritza per ser una semisuma de tots dos mètodes anteriors. Per tant, podem definir:

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{explícit}} = f(T^i) \quad \text{Eq. 62}$$

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{implícit}} = f(T^{i+1}) \quad \text{Eq. 63}$$

$$\left. \frac{dT}{dt} \right|_{CN} = \frac{1}{2} \cdot \left(\left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{explícit}} + \left. \frac{dT}{dt} \right|_{\text{implícit}} \right) = \frac{1}{2} \cdot (f(T^i) + f(T^{i+1})) \quad \text{Eq. 64}$$

Una de les avantatges d'aquest mètode és que es comet menys error durant cada pas d'integració: en el mètode explícit, consideràvem una temperatura nodal igual a la de l'inici de l'interval, i en el mètode implícit, a la del final. Ara es considera una temperatura situada entre la inicial i la final.

Aquest serà l'algoritme empleat per la posterior optimització del mètode de càlcul. Com s'ha fet amb els dos algorismes ja presentats, es mostren a continuació les equacions nodals del sistema (conducció, convecció i adiabàtica):

$$-\frac{Fo}{2} \cdot T_{n-1}^{i+1} + (1 + Fo) \cdot T_n^{i+1} - \frac{Fo}{2} \cdot T_{n+1}^{i+1} = \frac{Fo}{2} \cdot T_{n-1}^i + (1 - Fo) \cdot T_n^i + \frac{Fo}{2} \cdot T_{n+1}^i + \dot{g} \quad \text{Eq. 65}$$

$$(1 + Fo) \cdot T_0^{i+1} - Fo \cdot T_{0+1}^{i+1} = (1 - Fo) \cdot T_0^i + Fo \cdot T_{0+1}^i + \dot{g} \quad \text{Eq. 66}$$

$$-\frac{Fo}{2} \cdot T_{n-1}^{i+1} + \left(1 + \frac{Bi \cdot Fo}{2} + \frac{Fo}{2}\right) \cdot T_n^{i+1} = \frac{Fo}{2} \cdot T_{n-1}^i + \left(1 - \frac{Bi \cdot Fo}{2} - \frac{Fo}{2}\right) \cdot T_n^i + \frac{Bi \cdot Fo}{2} \cdot (T_{ent}^i + T_{ent}^{i+1}) + \dot{q} \quad Eq. 67$$

Les equacions anteriors, respectivament, corresponen al model de node conductiu, adiabàtic i convectiu.

A continuació es mostra el sistema matricial per un cas de 4 nodes amb la mateixa forma que l'equació Eq. 60:

$$\begin{pmatrix} 1+Fo & -Fo & 0 & 0 \\ -Fo/2 & 1+Fo & -Fo/2 & 0 \\ 0 & -Fo/2 & 1+Fo & -Fo/2 \\ 0 & 0 & -Fo/2 & 1+Fo/2+Bi \cdot Fo/2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T_0^{i+1} \\ T_1^{i+1} \\ T_2^{i+1} \\ T_3^{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{q} \\ \dot{q} \\ \dot{q} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (1-Fo) \cdot T_0^i + Fo \cdot T_1^i \\ \frac{Fo}{2} \cdot T_0^i + (1-Fo) \cdot T_1^i + \frac{Fo}{2} \cdot T_2^i \\ \frac{Fo}{2} \cdot T_1^i + (1-Fo) \cdot T_2^i + \frac{Fo}{2} \cdot T_3^i \\ \frac{Fo}{2} \cdot T_2^i + \left(1 - \frac{Bi \cdot Fo}{2} - \frac{Fo}{2}\right) \cdot T_3^i + \frac{Bi \cdot Fo}{2} \cdot (T_{ent}^i + T_{ent}^{i+1}) \end{pmatrix}$$

Eq. 68

La resolució d'aquest sistema matricial és de procediment idèntic al del sistema de l'algoritme implícit:

- Primer, s'han definit uns vectors diagonals respecte la matriu de coeficients de les temperatures de l'estat següent. Tots els vectors són de dimensió n . U equival a la diagonal superior, L a la inferior i D a la central:
 - $U = (0 \quad -Fo \quad -Fo/2 \quad \cdots \quad -Fo/2)$
 - $L = (-Fo/2 \quad \cdots \quad -Fo/2 \quad 0)$
 - $D = \left(1+Fo \quad \cdots \quad 1+Fo \quad 1 + \frac{Fo}{2} + Bi \cdot Fo/2\right)$
- Seguidament, s'ha procedit al càlcul iteratiu de resolució del sistema, el qual es mostra en el codi, adjunt a l'annex.

4.1.4 Generació de calor

Durant tota l'explicació del mètode de càlcul s'ha considerat un terme que apareix a totes les equacions, corresponent a la generació de calor (Eq. 38). El terme de generació de calor depèn de la velocitat de reacció i de l'energia alliberada durant la reacció:

$$\dot{q} = \Delta h_r \cdot \frac{dx}{dt} \quad Eq. 69$$

El flux de calor queda definit segons l'expressió Eq. 69. Com aquest flux depèn de la velocitat de reacció, s'ha de fer ús dels models cinètics definits en l'apartat 3.

4.1.5 Velocitat de reacció

La integració de les equacions de velocitat definides a l'apartat 3 s'ha realitzat mitjançant el mètode explícit de Runge-Kutta d'ordre 2 (mètode dels trapezis).

4.2 Model de propietats termofísiques

En aquest apartat es mostren els models matemàtics emprats de les principals propietats que afecten al processat del model d'estudi.

4.2.1 Densitat

De la mateixa forma que es farà amb la calor específica, en aquest apartat es desenvolupen unes equacions que serveixen per calcular la densitat de la mostra (*filler* + resina) en funció de la fracció de resina.

La densitat de la resina es pot obtenir experimentalment, definint unes equacions de cada estat de la resina en funció de la temperatura.

Coneixent la conversió de la reacció, es defineixen les següents expressions:

$$\rho_r = \rho_{0,r} \cdot (1 - x_r) + \rho_{int,r} \cdot x_r \cdot (1 - y_r) + \rho_{\infty,r} \cdot y_r \quad \text{Eq. 70}$$

Cada component $\rho_{m,r}$ es calcula a partir de la densitat de la resina a temperatura ambient i un coeficient de dilatació, el qual varia depenent del terme de l'equació Eq. 70 al qual es refereix.

A partir de la fracció de resina, ϕ_r , es calcula la densitat de la mostra:

$$\rho_m = \rho_r^i \cdot \phi_r^i + \rho_f \cdot (1 - \phi_r^i) \quad \text{Eq. 71}$$

Com acabem d'esmentar, aquesta propietat varia en funció de la temperatura. Malgrat aquesta característica, es considera un valor constant de volum de la mostra. Això és sinònim

de considerar constant la densitat, que s'ha estimat a partir de les densitats individuals dels components de la mescla amb un valor de $\rho_m = 1152 \text{ kg/m}^3$.

Per a poder fer aquesta aproximació, es pot considerar una força externa que mantingui les dimensions del motlle constants, o bé que la dilatació patida pel motlle deguda a l'augment de temperatura sigui tal que el volum es mantingui constant.

4.2.2 Calor específica

L'expressió base de la qual partim pel càlcul de la calor específica de la resina és Eq. 72. Tenint en compte que el comportament del polímer durant el seu processat no és constant, es distingeixen tres sectors: un sector inicial, on només hi intervé la primera etapa del curat, un sector intermig, on hi afecta tant la primera com la segona etapa del curat, i una tercera, la qual només es veu afectada per la segona etapa. Això queda expressat mitjançant l'expressió Eq. 73 [1].

$$c_p(T) = a \cdot T^2 + b \cdot T + c \quad \text{Eq. 72}$$

$$c_{p,r}(T) = c_{p,0,r} \cdot (1 - x_r) + c_{p,int,r} \cdot x_r \cdot (1 - y_r) + c_{p,\infty,r} \cdot y_r \quad \text{Eq. 73}$$

Cadascun dels termes $c_{p,m,r}$ s'expressa amb l'Eq. 72, amb constants diferents, determinades experimentalment.

Per obtenir una expressió de la calor específica que tingui en compte la fracció de *filler* que conté la mostra, s'ha de definir prèviament aquesta fracció. En aquest cas, es calcula la fracció massica de la resina, la qual resulta:

$$w_r^i = \frac{\phi_r \cdot \rho_r^i}{\phi_r \cdot \rho_r^i + \phi_f \cdot \rho_f} \quad \text{Eq. 74}$$

De manera que la calor específica de la mostra es defineix segons:

$$c_{p,m}^i = c_{p,r}^i \cdot w_r^i + c_{p,f} \cdot (1 - w_r^i) \quad \text{Eq. 75}$$

4.2.3 Conductivitat tèrmica

La conductivitat tèrmica es pot determinar experimentalment per a les mostres curades. S'assumirà, a partir d'aquestes dades, un comportament constant de la conductivitat, tant en mostra líquida com curada.

En la simulació del programa s'aplicarà un model per a fibres, el qual accepta un rang de fraccions volumètriques de *filler* força ampli:

$$k_m = k_r \cdot \frac{(1 + \phi_f) \cdot k_f + (1 - \phi_f) \cdot k_r}{(1 - \phi_f) \cdot k_f + (1 + \phi_f) \cdot k_r} \quad \text{Eq. 76}$$

4.2.4 Coeficients de convecció

En aquest apartat només es fa referència a aquells nodes que estan en contacte amb algun medi diferent al propi de la mescla. Concretament, considerarem el node n , és a dir segons la Figura 8 el que es troba més a la dreta. Es tractarà aquest fenomen de transferència de calor a partir de la suma entre el node i l'entorn que defineix el programa tèrmic [1]. El coeficient associat a aquesta situació és el de la següent equació:

$$h_{m-ent} = \left(\frac{\Delta z/2}{k_m} + \frac{1}{h} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 77}$$

El coeficient h representa la resistència de contacte entre la resina i el motlle, i la conducció dins del motlle fins al punt hipotètic on es defineix el programa tèrmic.

4.2.5 Propietats termofísiques de filler

El *filler* que s'ha escollit per reforçar la resina és fibra de vidre, les dades del qual es poden veure en la següent taula:

Taula 3. Propietats termofísiques del filler

	ρ_r (kg/m ³)	$C_{p,r}$ (J/kg·K)	k_r (W/m·K)
Fibra de vidre	2200	700	0,9

4.3 Condicions

Les simulacions parteixen d'una sèrie de dades, com el gruix de la mostra, la fracció de *filler* que aquesta conté, la temperatura inicial del sistema, etc. A algunes d'aquestes propietats se les hi assigna valors d'acord amb les condicions de l'entorn (temperatura de l'entorn), mentre que d'altres (conductivitat tèrmica, temperatura de transició vítria, etc) venen determinades a raó de la part experimental desenvolupada en l'apartat 2 d'aquesta memòria.

4.3.1 Condicions inicials

Per poder iniciar el programa de simulació cal definir dos aspectes importants en relació al processat del polímer:

- El tipus del sistema. En el projecte anterior [1] s'ha hagut de distingir entre un curat simple o un curat dual. En aquest, l'elecció és única: sistema de curat dual. D'aquesta forma s'inclouen els paràmetres dels models cinètics de les dues etapes de la reacció que s'hi duen a terme, determinades experimentalment. El sistema dual dins de la simulació té en compte el comportament seqüencial de les dues reaccions, no iniciant la segona fins l'assoliment quasi complet de la primera.
- El tipus d'escenari. Segons el procés tèrmic que es dugui a terme, el curat dual tindrà un comportament o un altre. Així, els definits en aquest treball seran de l'estil de la Figura 9, amb modificacions de velocitat d'escalfament o temps isotèrmics.

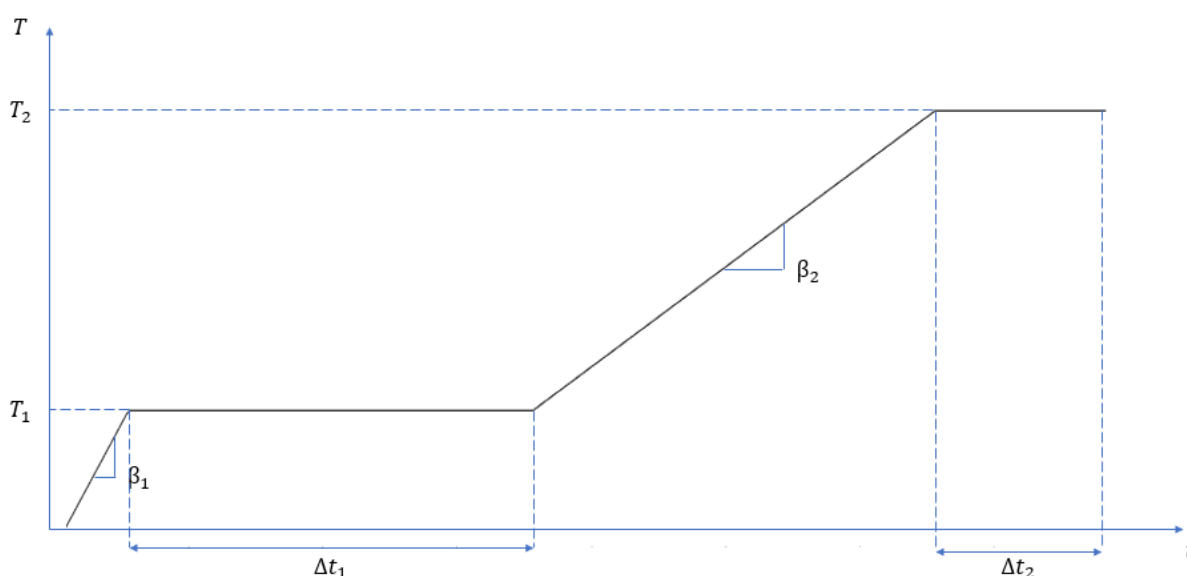


Figura 9. Escenari tèrmic del programa de simulació per al processat del polímer

Inicialment es considera una temperatura del fluid igual a temperatura ambient, i una conversió de la reacció nul·la.

4.3.2 Integració i control de pas

Un cop definit l'escenari inicial de la simulació, cal definir una sèrie de condicions per poder desenvolupar la integració de forma que presenti una qualitat en els resultats bona i que suposi un cost computacional baix. Aquestes condicions s'han pres com a restriccions sobre l'increment del grau de conversió, el de la temperatura i el propi increment de temps. Ajustar el pas entre dada i dada a aquest conjunt de restriccions ens aportarà, per a cada interval, un pas d'integració el més òptim possible donades aquestes tres característiques.

Donat que tenim tres tipus de nodes diferents, distingirem tres restriccions diferents depenent de en quin ens trobem:

Taula 4. Restriccions del pas d'integració en funció de la conversió, temperatura o temps

dx	dT	dt
$dt_{max,x} = \frac{dx_{max}}{\max\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)}$	$dt_{max,T} = \frac{dT_{max}}{\left \frac{dT}{dt}\right }$	dt_{max}

Els numeradors de les expressions de la Taula 4 pels casos on es restringeix dt respecte dx i dT són valors que s'introdueixen al programa en funció de la precisió que es vulgui tenir a l'hora de simular.

El denominador $\max(dx/dt, dy/dt)$ s'obté a partir del model cinètic emprat en el programa, mentre que el valor de $|dT/dt|$ s'obté de l'equació Eq. 64, i per a cada tipus de node serà diferent.

Per a cadascuna d'aquestes restriccions el programa calcularà un vector amb tantes components com nodes s'hagin definit. Pel càlcul del pas d'integració màxim permisible en cada iteració, es calcularà el mínim de tots aquests components, ja que és l'opció més restrictiva.

4.4 Optimització

Un dels objectius que s'han marcat a l'inici del projecte és el d'optimitzar el curat emprat per processar un polímer. En aquest cas, l'optimització es vol dur a terme a partir de modificar alguns aspectes concrets del programa tèrmic aplicat. El programa tèrmic que s'ha definit és el mostrat a la Figura 9. L'optimització d'aquest programa es realitza a través del programa MATLAB, amb l'eina *Optimization*. S'ha fet ús de l'aplicació *Multiobjective optimization using Genetic Alogirthm*, la qual permet trobar un conjunt de valors òptims de la funció especificada, definint un rang de variables. Se li proporcionarà al programa el següent rang de dades:

- La funció a optimitzar
- El nombre de variables
- L'interval entre el qual s'ha de trobar cadascuna d'aquestes variables
- El percentatge de creuament d'una generació de valors amb la generació anterior
- El percentatge de òptims que s'entrecreuen amb la següent generació
- El nombre de generacions per cada optimització
- El tipus de diagrama que volem mostrar

Els algoritmes genètics són un mètode d'optimització en el que es fan iteracions buscant valors òptims d'una funció a partir d'uns valors inicials. L'avantatge d'aquesta metodologia és que no només treballa amb els valors òptims de cada iteració, sinó que també n'utilitza de no òptims, entrecreuant-los entre sí de forma que es poden arribar a altres valors òptims.

Es pretén optimitzar el temps de durada del programa tèrmic i la desviació estàndard de la conversió entre nodes de la mostra en un mateix pas d'integració. El millor resultat possible és aquell en el que la durada i la desviació són mínimes. A partir d'aquest punt, a la desviació estàndard se l'associarà el terme de qualitat i al temps de durada del programa, temps de cicle.

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \cdot \sum_{j=1}^p x_{global,j} \quad S_x = \left[\frac{1}{p-1} \cdot \sum_{j=1}^p (x_{global,j} - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad Eq. 78$$

$$S_{x,mig} = \left[\sum_{x_{global,ref}}^{\bar{x}=0.98} (\bar{x} - x_{global,ref}) \cdot S_{x_j} \right] / \left[\sum_{x_{global,ref}}^{\bar{x}=0.98} (\bar{x} - x_{global,ref}) \right] \quad Eq. 79$$

On la conversió global del sistema es calcula (tenint en compte la composició de la formulació i la contribució del procés reactiu) com $x_{global} = 0.4 \cdot x + 0.6 \cdot y$, i $x_{global,ref}$ és una conversió

de referència a partir de la qual té lloc l'entrecreuament, que té un valor de 0.32 d'acord amb la conversió al punt de gel calculada teòricament [2].

Les variables de la funció a optimitzar seran, referents a la Figura 9, la primera temperatura isotèrmica T_1 , el sobrepuig posterior a el primer escalfament, dt_{pic} , el temps de manteniment a aquesta temperatura, $\Delta t_{1,2}$ i la velocitat d'escalfament de la primera a la segona isoterma, β_2 .

5. Resultats

5.1 Caracterització dels materials

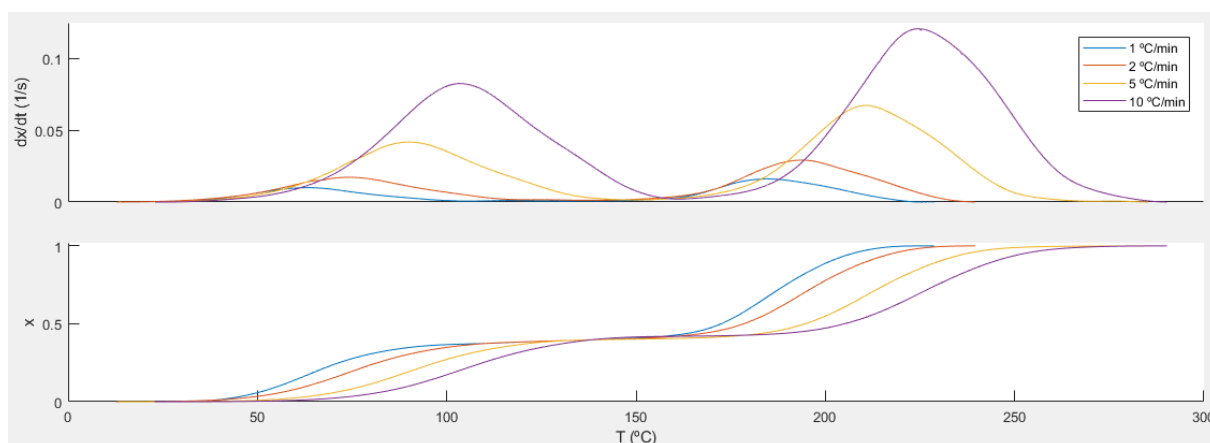
5.1.1 Anàlisi calorimètrica del procés de curat

A partir de la part experimental, s'han obtingut una sèrie de dades que a continuació s'analitzen de forma visual mitjançant gràfiques. Aquestes s'han extret del programa MATLAB amb el conjunt de valors que l'experimentació DSC ens ha proporcionat.

El sistema és químicament semblant a un sistema epoxi-amina amb excés d'epoxi fent servir DETA com a amina i un iniciador no latent [10] i a un sistema epoxi-amina amb un excés d'epoxi fent servir una amina diferent, Jeffamina, i el mateix iniciador latent [9]. Per analitzar si el curat té lloc de la manera esperada es fa el càlcul de la calor en kJ/ee (kJ per mol de grup epoxi) a partir de la calor total, la composició en resina epoxi i el seu equivalent (veure la taula amb composició inicial), i els valors de referència [9,25,26].

EXPERIÈNCIA DINÀMICA

Al Gràfic 1 es poden veure les corbes corresponents al curat dinàmic respecte la temperatura per a velocitats d'escalfament $\beta = [1, 2, 5, 10] ^\circ C/min$. Es pot veure que a majors velocitats d'escalfament, majors són les velocitats de reacció i a major temperatura es du a terme la conversió total de la reacció.



Gràfic 1. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de l'experiència dinàmica del sistema dual

Cal destacar que la separació entre els dos processos és molt més bona que la d'altres sistemes epoxi duals estudiats anteriorment [9,10,27]. A més, la contribució relativa d'ambdós processos és aproximadament del 40 i 60 % respectivament, d'acord amb la contribució relativa esperada. La calor de reacció, mostrada a la Taula 5, mostra una calor propera als 100 kJ per equivalent, d'acord amb el valor de referència per reacció epoxi-amina i homopolimerització de grups epoxi [9,25,26]. Segurament el valor és inferior a l'esperat degut a l'elecció de la línia base per a la integració de les corbes.

Taula 5: Resum de l'anàlisi calorimètrica inicial del curat de la formulació dual.

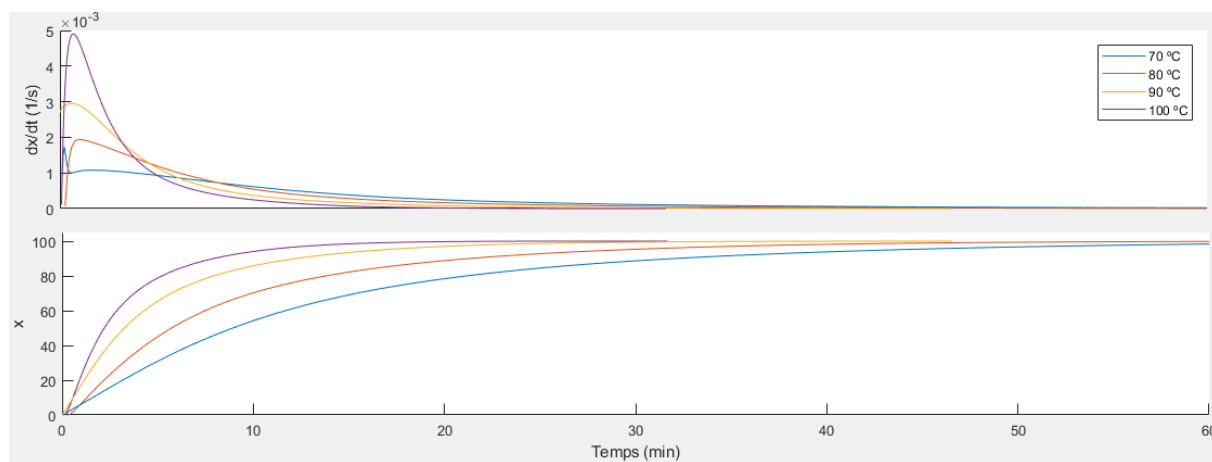
β (°C/min)	Δh (J/g)	Δh (kJ/eq _{DGEBA})
1	454.2	92.2
2	482.1	97.9
5	456.6	92.7
10	447.1	90.8
Promig	460	93.4

A partir de la metodologia isoconversional integral-dinàmica (Eq. 18) descrita a l'apartat 3.1 s'han estimat els temps de reacció a diferents temperatures per a ambdós processos, fent servir l'expressió integral isotèrmica (Eq. 15). S'han pogut detectar dos nivells d'energia d'activació diferenciats associats a cada procés, el primer a 60 kJ/mol i el segon a 90-100 kJ/mol, semblants als reportats per a sistemes epoxi-amina amb excés d'epoxi [10].

EXPERIÈNCIES ISOTÈRMiques

Amb els resultats de l'anàlisi precedent s'han realitzat experiments isotèrmics per a l'anàlisi del primer procés de curat, i del segon procés de curat (després d'un pre-curat a 90 °C durant 40 minuts).

El Gràfic 2 mostra les corbes de velocitat i conversió obtingudes per al primer procés. Lògicament, s'observa com a mesura que augmenta la temperatura isotèrmica del procés, la velocitat de reacció és més ràpida.



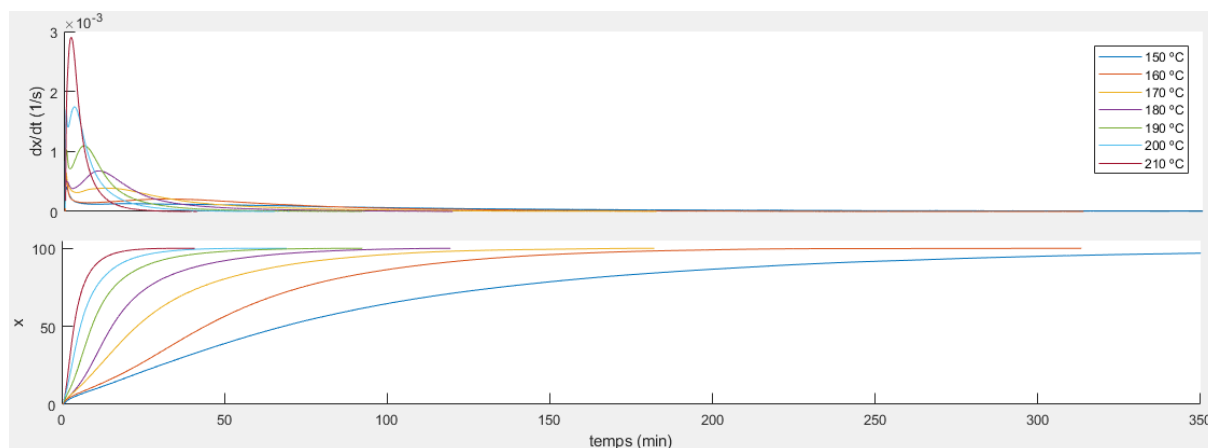
Gràfic 2. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de l'experiència isotèrmica de la primera etapa del sistema dual

Les dades calorimètriques a la Taula 6 mostren com la calor alliberada durant la primera etapa és d'aproximadament 40 kJ per equivalent de grup epoxi, fet que concorda amb la relació inicial amina-epoxi de 0.4 i la calor teòrica de 100 kJ per equivalent [26].

Taula 6: Resum de l'anàlisi calorimètrica de la primera etapa del curat dual.

T (°C)	Δh (J/g)	Δh (kJ/eq _{DGEBA})
70	183.9	37.3
80	187.9	38.2
90	208.9	42.4
100	192.9	39.2
Promig	193.4	39.3

En el Gràfic 3 es mostren les corbes de velocitat i conversió corresponents al segon procés.



Gràfic 3. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de l'experiència isotèrmica de la segona etapa del sistema dual

Les dades calorimètriques a la Taula 7 mostren com la calor alliberada durant la primera etapa és d'aproximadament 60 kJ per equivalent de grup epoxi, fet que concorda amb la relació inicial amina-epoxi de 0.4, per tant amb un excés de grups epoxi de 0.6 i la calor teòrica de 100 kJ per equivalent [25].

Taula 7: Resum de l'anàlisi calorimètrica de la segona etapa del curat dual.

$T (^{\circ}C)$	$\Delta h (J/g)$	$\Delta h (kJ/eq_{DGEBA})$
150	287.9	58.5
160	257.8	52.3
170	285.3	57.9
180	295.7	60.0
190	283.9	57.6
200	280.2	56.9
210	277.5	56.3
Promig	281.2	57.1

La Taula 8 resumeix l'anàlisi de les calors de reacció de l'anàlisi global i individualitzat de les dues etapes. Es pot extreure que el promig de la calor mesurada en els experiments isotèrmics val 474,59 J/g (96,35 kJ/eq.epoxi), valor proper al de referència, i que la proporció d'energia de cada etapa respecte el total és de 0,408 i de 0,592. Aquests dos valors també s'apropen a la referència, que correspon al 0,4 i al 0,6.

Taula 8. Calor experimental de reacció

	Dinàmic	Dual 1ª etapa	Dual 2ª etapa
$\Delta h_{total} \left(\frac{J}{g} \right)$	$460,00 \pm 15,28$	$193,40 \pm 10,97$	$281,19 \pm 11,84$
$\Delta h_{total} \left(\frac{kJ}{eq. epoxi} \right)$	$93,40 \pm 3,11$	$39,28 \pm 2,22$	$57,07 \pm 2,41$

En resum, els resultats calorimètrics indiquen reacció quantitativa, de tots els grups epoxi, completa a efectes pràctics, i confirmen que durant el primer procés només té lloc la reacció epoxi-amina, i que durant el segon procés només té lloc la homo-polimerització dels grups epoxi restants.

S'han ajustat les corbes de velocitat-conversió del primer procés al model cinètic explicitat a l'apartat 3.2. Els paràmetres resultants estan a la Taula 9. S'ha comprovat la bondat dels resultats mitjançant integració del model en condicions isotèrmiques i comparació de les corbes $x - t$ del model amb les experimentals. Els valor d'energia d'activació de les diferents constants són propers al valor obtingut en l'anàlisi preliminar anterior.

Taula 9. Dades de l'ajustament cinètic de la primera etapa del curat dual

Inducció $x < x_{ind}$	$E_{ind} (kJ/mol)$	58.94	
	$g(x_{ind})/A_{ind} (min)$	-14.83	
$x \geq x_{ind}$		$i = 1$	$i = 2$
	$E_i (kJ/mol)$	45.37	55.17
	$\ln(A_i) (s^{-1})$	8.14	12.98
	m_i	0	0.325
	n_i	0.771	1.752

A la Taula 10 es resumeix l'ajustament cinètic de segona etapa del curat. Com abans, s'ha comprovat la bondat dels resultats mitjançant integració del model en condicions isotèrmiques i comparació de les corbes $x - t$ del model amb les experimentals.

Taula 10. Dades de l'ajustament cinètic de la segona etapa del curat dual

$x < x_{ind}$		$E_{ind}(kJ/mol) = 15.17$ $g(x_{ind})/A_{ind} (min) = -4.404$			
$x \geq x_{ind}$		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
	$E_i(kJ/mol)$	35.08	89.90	51.77	138.79
	$\ln(A_i) (s^{-1})$	2.29	17.65	2.78	20.10
	m_i	0	0.545	0	5.073
	n_i	34.610	1.476	0.123	1.262

5.1.2 Temperatura de transició vítria

A partir del DSC, s'obtenen els valors de la Taula 11, on es pot observar una temperatura de transició vítria creixent segons el curat aplicat a la mostra. A la mostra inicial, la T_g indica que per sota de $-15,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ es trobarà en estat vítri i, per sobre, líquid. Tant en un estat intermedi com en un estat curat, suposant una temperatura ambient d'uns $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mostra es trobarà en la seva forma vítria. Això es pot veure en la variació de la calor específica. Contra més petita és, més entrecruades es troben les cadenes polimèriques i, per tant, més alta és la temperatura de transició vítria.

Taula 11. T_g experimental de les mostres per al sistema dual

	Mostra inicial	Mostra intermèdia	Mostra curada
$T_g\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	-15,2	28,5	138,0
$\Delta c_p\text{ (J/g} \cdot \text{K)}$	0,56	0,55	0,24

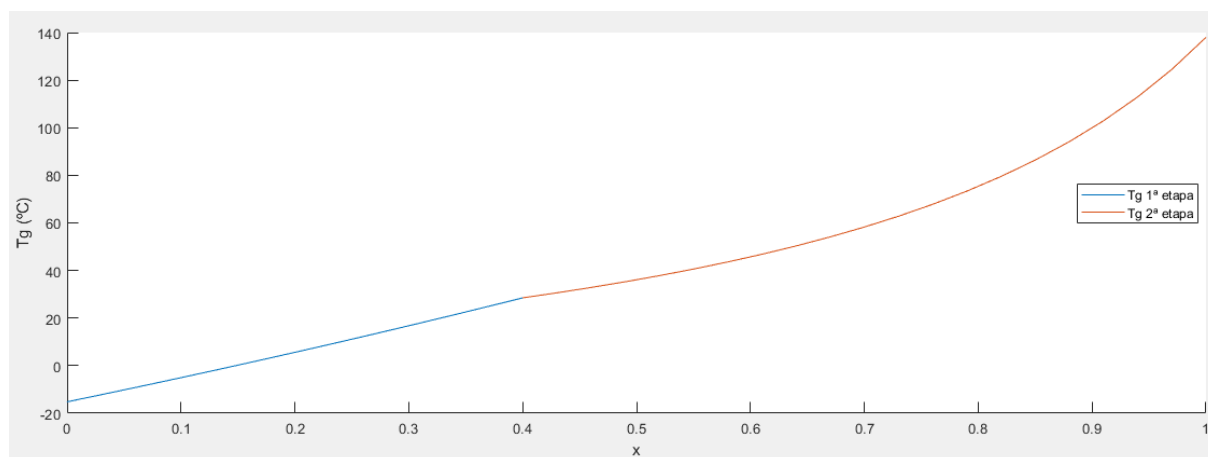
5.1.3 Model $T_g - x$

En la simulació, es considera que la temperatura de la mostra és sempre superior a la T_g . Per comprovar si aquesta suposició és vàlida, s'ajusta la funció $T_g - x$ tal i com s'indica a la Taula 14.

Taula 12. Funcions $T_g - x$ pel sistema dual

Primera etapa	$\ln T_g(x) = \frac{(1-x) \cdot \ln 257,95 + 0,9821 \cdot x \cdot \ln 301,65}{(1-x) + 0,9821 \cdot x}$
Segona etapa	$\ln T_g(x) = \frac{(1-x) \cdot \ln 301,65 + 0,4364 \cdot x \cdot \ln 411,15}{(1-x) + 0,4364 \cdot x}$

En el Gràfic 4 es pot veure com el comportament en la primera etapa de la T_g és lineal, mentre que en la segona etapa inicia una paràbola. Això té que veure amb el fet que la mostra gelifica, d'acord amb els càlculs teòrics, a una conversió de 0.32, molt propera al final del primer procés, per tant la major part de l'entrecreuament té lloc al segon procés. Degut a això, l'evolució de la T_g hauria de ser gairebé lineal [28] durant la primera etapa, i presentar curvatura durant l'entrecreuament [28] a la segona etapa, tal i com mostra el gràfic.



Gràfic 4. Transició vitria del sistema diferenciat per etapa del curat dual

5.1.4 Calor específica

En el Gràfic 5 apareixen tres trams diferenciats de la C_p , a partir dels quals s'han obtingut, tal i com es mostra a la Taula 15, les equacions corresponents a cada tram.

Taula 13. C_p experimental de les mostres per al sistema dual

	Equació	Vàlid per a T
Mostra inicial	$c_p(T) = 0,627 \cdot T + 1666$	$(-5 - 30) ^\circ\text{C}$

Mostra intermèdia

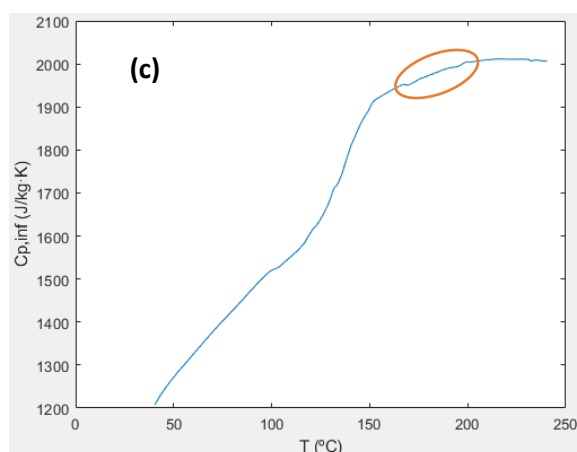
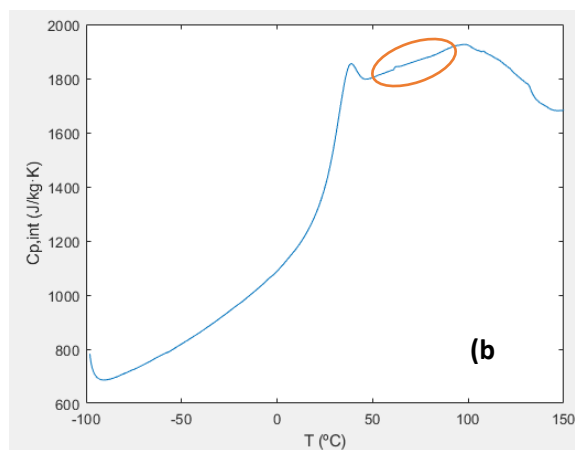
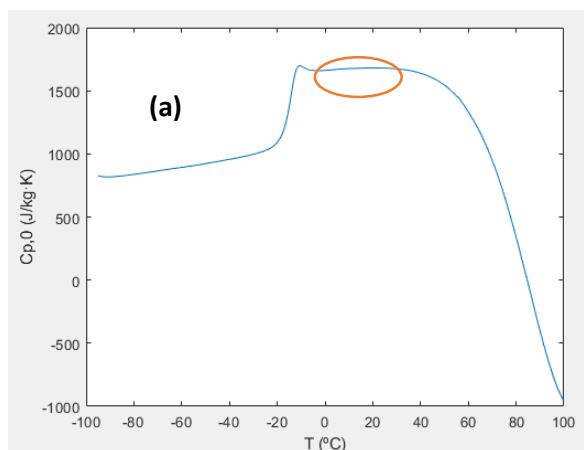
$$c_p(T) = 2,624 \cdot T + 1674$$

(50 – 95) °C

Mostra curada

$$c_p(T) = 1,784 \cdot T + 1650$$

(150 – 200) °C



Gràfic 6. Determinació per trams de la C_p de la mostra inicial (a), intermèdia (b) i final (c)

5.1.5 Conductivitat tèrmica

Els valors de la conductivitat tèrmica de la resina curada a temperatura ambient és de 0.204 W/m·K, molt proper als valors comuns per a polímers.

5.2 Simulació

5.2.1 Simulació dels escenaris de curat dual

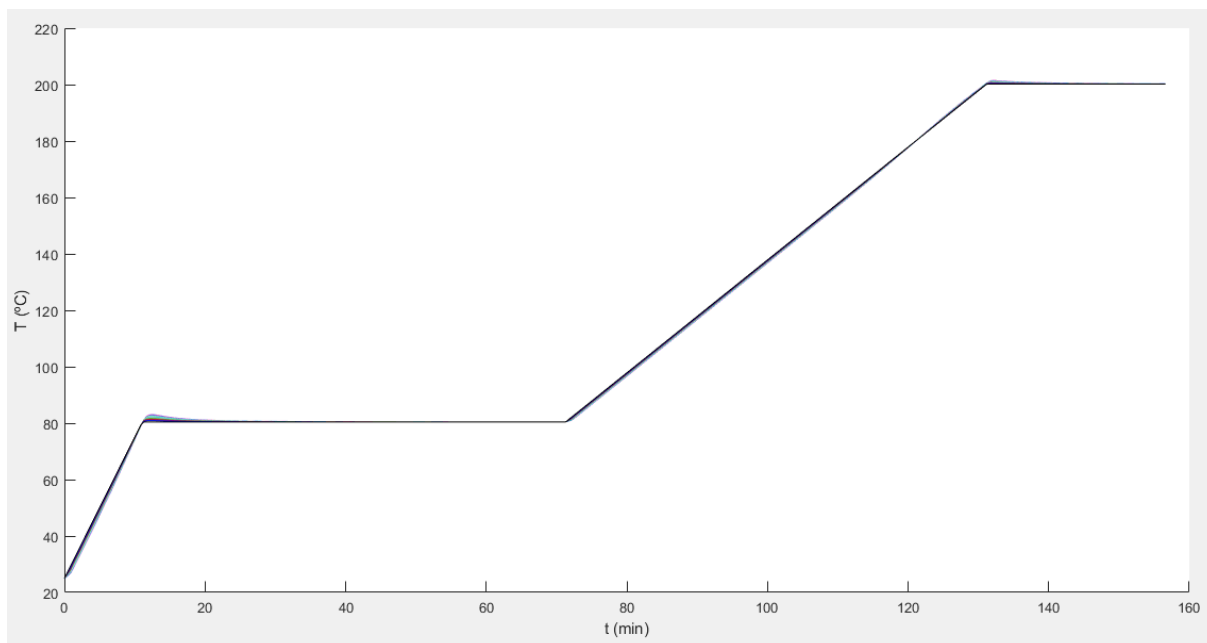
Simulació 1

La primera simulació s'ha dut a terme fixant un gruix de la mostra de $0,008\text{ m}$. S'ha definit el següent programa tèrmic:

- Escalfament, des de una temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, fins a una T_1 , amb una velocitat d'escalfament $\beta_1 = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Manteniment a T_1 durant $\Delta t_{1-2} = 3600\text{ s}$
- Escalfament fins a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ amb una velocitat d'escalfament $\beta_2 = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Manteniment a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant un temps suficientment gran com per deixar finalitzar la reacció

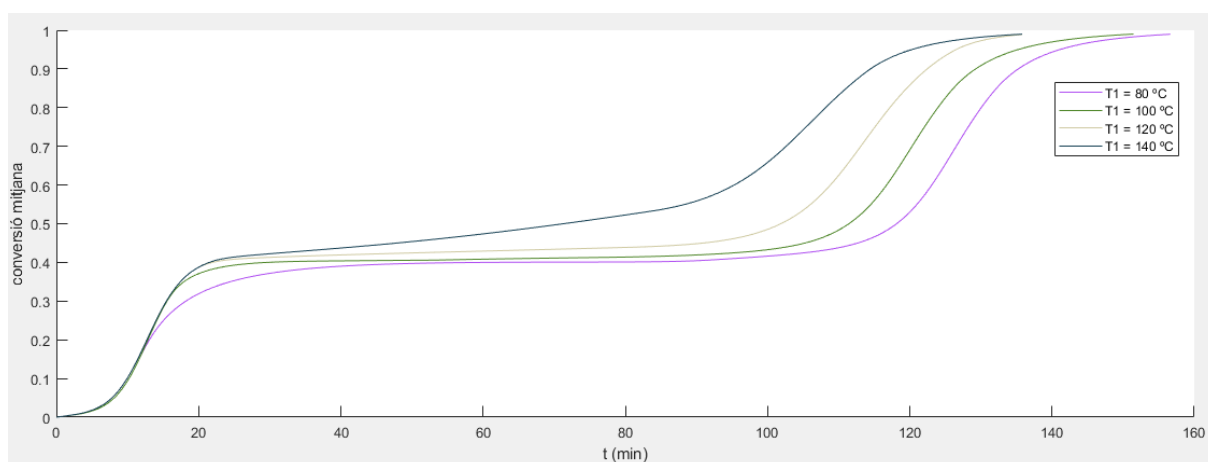
S'han fet diverses proves a partir de valors de temperatura T_1 diferents. Concretament, s'han escollit valors de 80 , 100 , 120 i $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En el Gràfic 6 es pot veure la tendència d'aquesta primera simulació, pel cas $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. També es pot apreciar, al final del primer escalfament, un petit disparament tèrmic al node central, molt controlat, que no segueix la tendència del programa tèrmic, degut a l'acumulació de calor.



Gràfic 7. Evolució nodal de la temperatura en funció del programa tèrmic 1

Com es pot veure en el Gràfic 7, i ja s'ha comentat anteriorment, a majors temperatures, abans es completa el curat del sistema dual. Es veu clarament com el procés té lloc de manera clarament segmentada i controlada, en especial quan la temperatura després del primer escalfament és moderada, i no s'activa el segon procés fins que no s'inicia el segon escalfament. A temperatures més altes, el segon procés s'inicia de forma lenta i controlada, tanmateix.



Gràfic 8. Gràfic $x - t$ de la simulació 1 per les diferents temperatures T_1

En la Taula 14 s'han concentrat els aspectes qualitius de la simulació 1, per a cadascuna de les temperatures T_1 corresponents.

Taula 14. Valors de qualitat i temps de cicle per la simulació 1

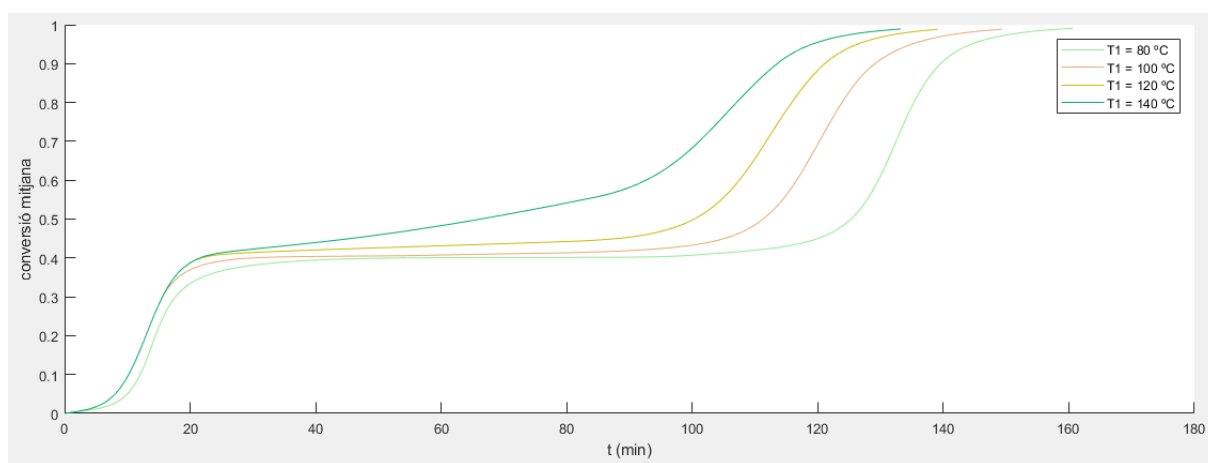
Simulació	Qualitat	Temps de cicle (s)
1.1	$9,8550 \cdot 10^{-4}$	$9,6976 \cdot 10^3$
1.2	$8,9096 \cdot 10^{-4}$	$9,0874 \cdot 10^3$
1.3	$8,1229 \cdot 10^{-4}$	$8.6654 \cdot 10^3$
1.4	$5,8303 \cdot 10^{-4}$	$8.1485 \cdot 10^3$

Els paràmetres de qualitat són molt baixos, indicant que els processos són altament uniformes.

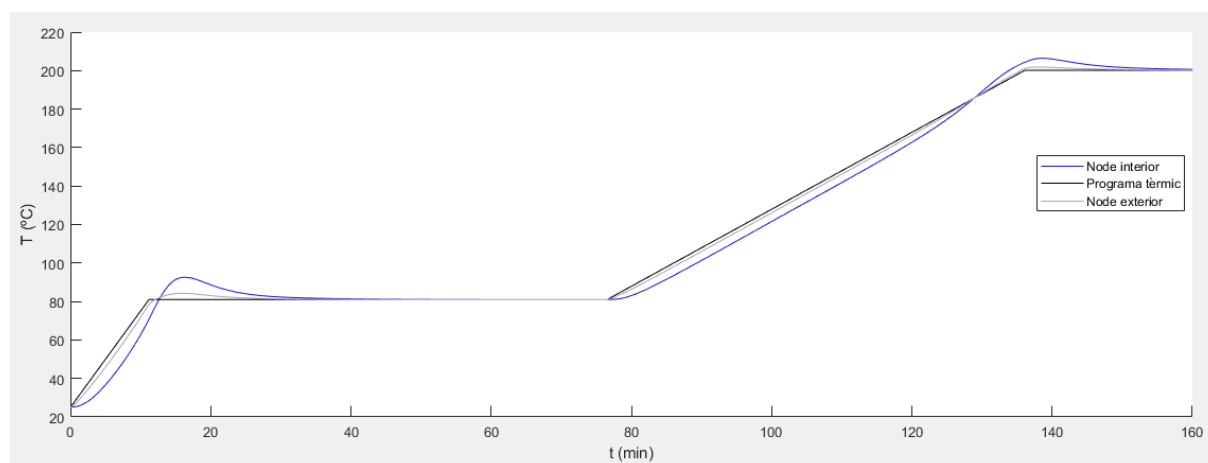
Simulació 2

La diferència que hi ha entre la simulació 1 i la simulació 2 és el gruix de la mostra. En aquest segon cas, s'ha decidit augmentar el gruix, fins a un valor de $0,02\text{ m}$. Degut a què els nodes han adquirit un comportament força diferent en funció de la seva posició respecte la mostra, s'ha detallat per a cadascuna de les temperatures T_1 un gràfic de la distribució nodal de temperatures respecte el temps.

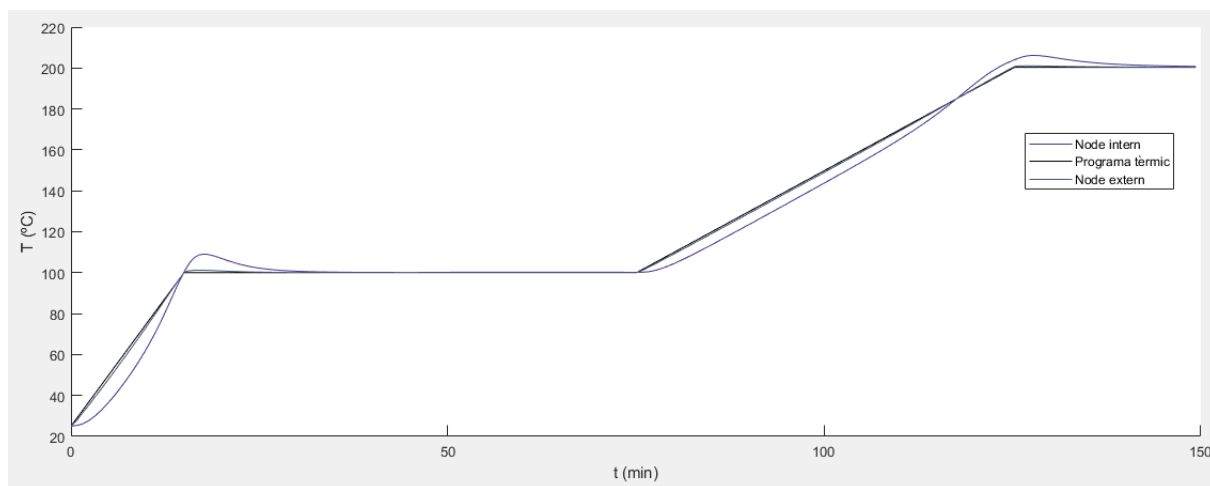
Comparant el Gràfic 8 amb el Gràfic 7, es pot veure com el temps fins que la conversió arriba al 100% és major contra més gran és la mostra. Com abans, el procés té lloc de manera clarament segmentada i controlada, en especial quan la temperatura després del primer escalfament és moderada.



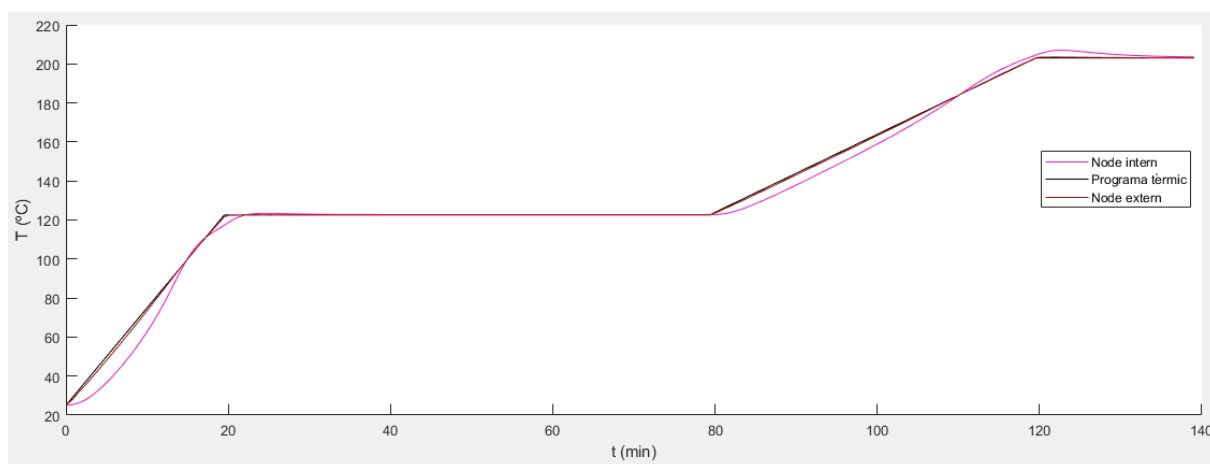
Gràfic 9. Gràfic $x - t$ de la simulació 2 per les diferents temperatures T_1



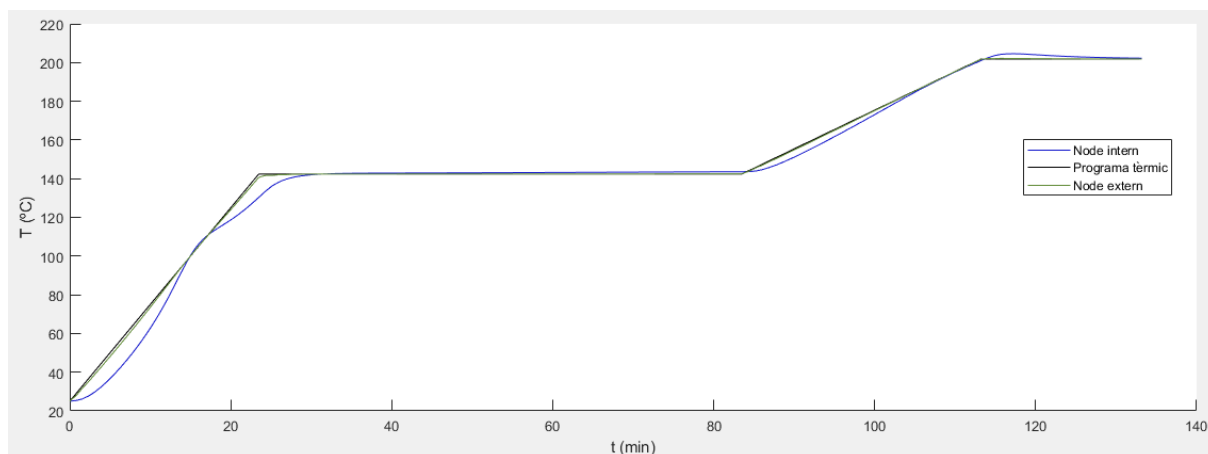
Gràfic 10. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 80\text{ °C}$



Gràfic 11. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 100^{\circ}\text{C}$



Gràfic 12. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 120^{\circ}\text{C}$



Gràfic 13. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$

En aquests gràfics $T - t$ que s'acaben de mostrar, la corba que inicialment està per sota de la del programa tèrmic (la que té un comportament més lineal en cada tram), correspon a un node intern. Això es pot deduir degut al retard que existeix entre que s'hi aplica la font de calor i aquest flux arriba a l'interior. Quan la temperatura després del primer escalfament és baixa (Gràfic 9) es veu un petit disparament tèrmic al final del primer escalfament degut a l'acumulació de calor al node adiabàtic central durant la primera reacció. En canvi, quan la temperatura és més alta (Gràfic 11 i Gràfic 12), la primera reacció es completa durant el procés d'escalfament i s'observa un disparament tèrmic durant la rampa d'escalfament (tendència no lineal del node intern).

Taula 15. Valors de qualitat i temps de cicle per la simulació 2

Simulació	Qualitat	Temps de cicle (s)
2.1	$8,0277 \cdot 10^{-3}$	$9,6373 \cdot 10^3$
2.2	$6,9681 \cdot 10^{-3}$	$8,9602 \cdot 10^3$
2.3	$6,1581 \cdot 10^{-3}$	$8,3446 \cdot 10^3$
2.4	$3,1650 \cdot 10^{-3}$	$7,9914 \cdot 10^3$

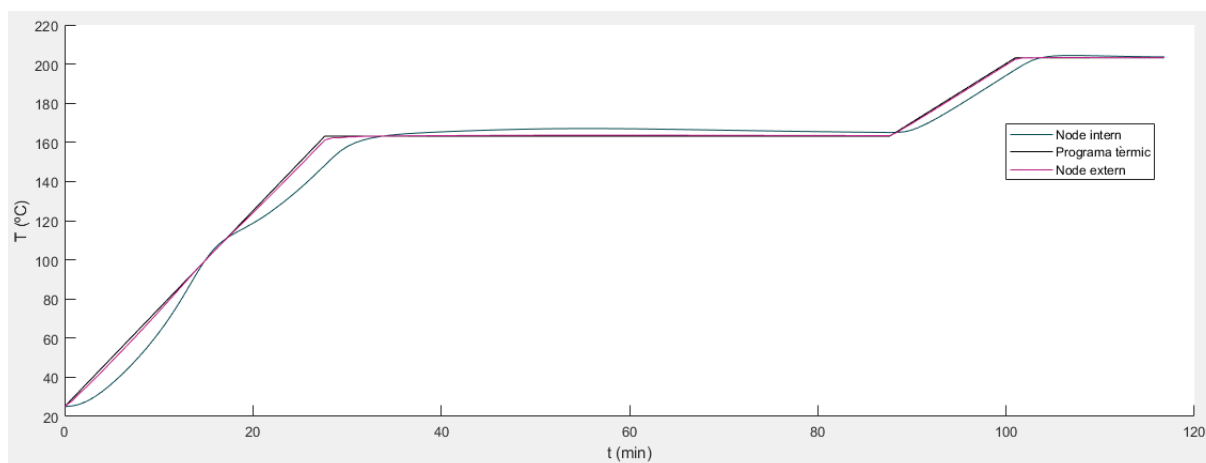
Es pot observar com a l'augmentar el gruix de mostra, els valors de qualitat i de temps han disminuït. Tenint en compte que la qualitat la mesurem com a una desviació estàndard del grau de conversió en un mateix instant respecte tots els nodes, contra més petit sigui aquesta, millor per a la nostra mostra, ja que presentarà una estructura similar a tot el conjunt, sent més homogeni i, per tant, amb propietats més bones.

Simulació 3

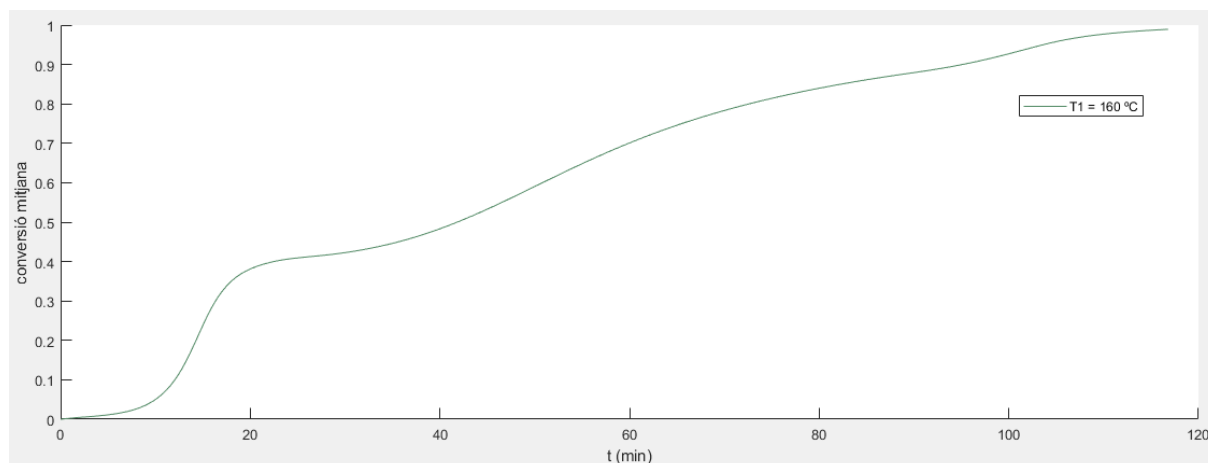
Per últim, s'ha fet una simulació amb el mateix aspecte que les anteriors, però modificant alguns termes. El resum és el següent:

- Escalfament, des de una temperatura de 25 °C, fins a una de 160 °C, amb una velocitat d'escalfament $\beta_1 = 5^\circ\text{C}/\text{min}$
- Manteniment a 160 °C durant $\Delta t_{1-2} = 3600 \text{ s}$
- Escalfament fins a 200 °C amb una velocitat d'escalfament $\beta_2 = 3^\circ\text{C}/\text{min}$
- Manteniment a 200 °C durant un temps suficientment gran com per deixar finalitzar la reacció

Al Gràfic 13 s'observen els perfils de temperatura d'aquest programa tèrmic, i es pot veure com durant el primer procés d'escalfament té lloc un disparament tèrmic intern associat a la primera etapa de curat, i com durant l'etapa isotèrmica a 160 °C existeix un petit disparament, molt suau, associat a la reacció lenta de la segona etapa, que a aquesta temperatura ja és prou activa. Com es pot veure en el Gràfic 14, la primera etapa del curat està definida amb un mateix comportament que en les simulacions anteriors, tot i que la segona etapa no mostra el mateix tipus de corba, perquè a 160 °C la segona etapa de reacció s'activa i la conversió augmenta durant tot aquest procés isotèrmic.



Gràfic 14. Gràfic $T - t$ de la simulació 3 per a $T_1 = 160^\circ\text{C}$



Gràfic 15. Gràfic $x - t$ de la simulació 3 per a $T_1 = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

Taula 16. Valors de qualitat i temps de cicle de la simulació 3

Simulació	Qualitat	Temps de cicle (s)
3.1	$3,5711 \cdot 10^{-3}$	$7,0082 \cdot 10^3$

En resum, es pot comprovar també que, a diferència del projecte anterior [1], els perfils de temperatura i conversió (donada pel paràmetre de qualitat) són altament uniformes. En aquell treball el primer procés era altament exotèrmic i ràpid, amb la qual cosa el risc de disparament tèrmic era molt gran i per tant l'estratègia per controlar el procés de curat implicava haver d'escollir una temperatura inicial molt baixa per tal d'evitar l'activació prematura de la segona etapa. En aquest cas, l'estratègia és molt diferent, ja que la diferència cinètica entre ambdós processos reactius garanteix que el petit disparament tèrmic que pugui provocar la primera reacció es dissipi fàcilment i que per tant no s'activi el segon procés de manera prematura i descontrolada. Això fa que en tots els casos s'arribi o es passi per un estat intermedi perfectament uniforme en tot el gruix del component que es vol processar. Per tant, es pot escalfar, inicialment, fins a una temperatura prou gran com per a completar la primera reacció i iniciar la segona reacció de manera controlada.

5.2.2 Anàlisi de l'optimització

L'optimització s'ha realitzat a partir d'un programa paral·lel al programa principal de simulació, el qual introdueix quatre variables que el propi programa itera dins d'un rang de valors, definits a la Taula 17. Aquest programa s'ha fet passar per una aplicació d'optimització de MATLAB,

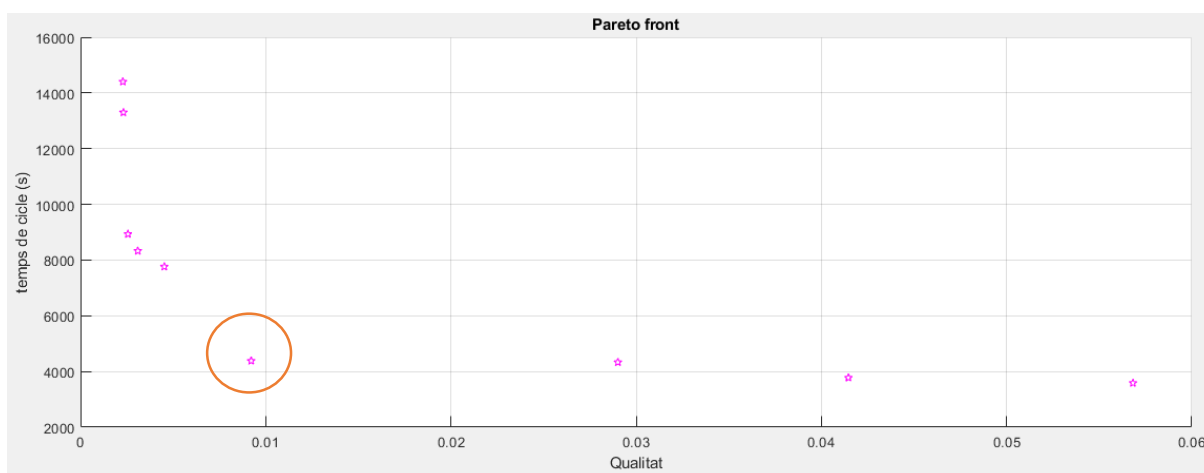
anomenat *Global Optimization Toolbox*. L'eina que s'ha fet servir d'aquesta aplicació ha estat la *Multiobjective Optimization using Genetic Algorithm*.

Taula 17. Variables del programa d'optimització i els seus límits permesos

Variable	Límit inferior	Límit superior
T_1	100	180
dT_{pic}	0,1	10
Δt_{1-2}	10	10800
β_2	0,5	5

S'ha fet una primera optimització, amb una fracció d'entrecreuament en la reproducció dels valors de 0,8. Aquest factor determina el grau d'entrecreuament entre individus (resultats) de les diferents generacions. S'ha definit una fracció de població del *diagrama de Pareto* del 0,35. Això vol dir que un 35% de les noves iteracions es faran amb valors aleatoris del front òptim de la iteració anterior. Per últim, s'han aplicat dues generacions (dues iteracions) i, seguidament, s'han aplicat cinc generacions fent servir dades aleatòries d'aquestes dues iteracions anteriors sota les mateixes característiques.

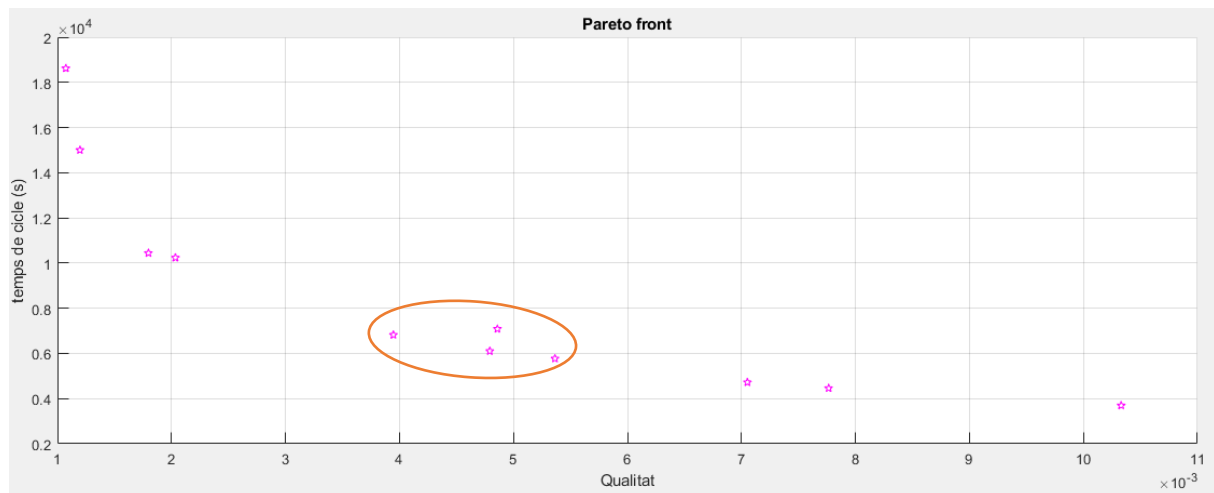
El Gràfic 15 mostra la distribució del front de *Pareto*. S'ha senyalat una regió, la qual dona un nivell de compromís entre temps de cicle i qualitat òptim. En el Gràfic 16 i Gràfic 17 es veurà com s'obtenen més valors al voltant d'aquesta zona.



Gràfic 16. Temps de cicle vs qualitat. Primera optimització

En la segona optimització s'ha definit el següent:

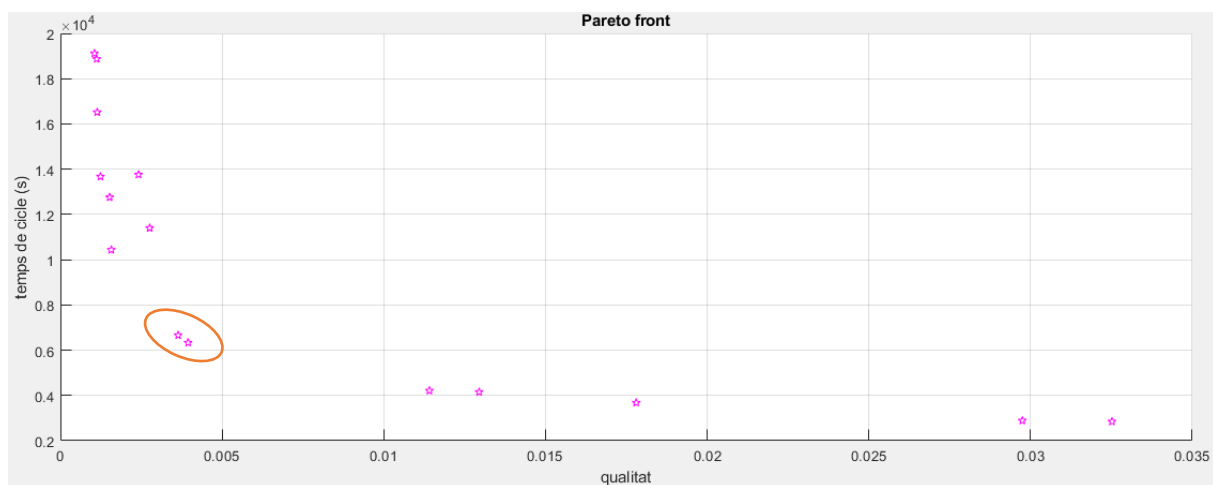
- Fracció d'entrecreuament en la reproducció dels valors: 0,5
- Fracció de població provinent del front de *Pareto*: 0,35
- Nombre de generacions: 5



Gràfic 17. Temps de cicle vs qualitat. Segona optimització

En la tercera optimització s'ha definit el següent:

- Fracció d'entrecreuament en la reproducció dels valors: 0,5
- Fracció de població provinent del front de *Pareto*: 0,5
- Nombre de generacions: 5



Gràfic 18. Temps de cicle vs qualitat. Tercera optimització

A partir d'aquestes optimitzacions, s'han seleccionat un conjunt de punts al voltant de la zona òptima on un augment de qualitat implica uns temps de processat més elevats (marcats als gràfics). S'han examinat els valors corresponents als paràmetres del programa tèrmic i s'ha vist (Taula 18) que els valors òptims són per T_1 al voltant de 160 °C, Δt_{1-2} de 40 a 60 minuts, i β_2 al voltant de 2 °C/min. Els valors de qualitat són semblants, i els temps de cicle són al voltant de 100-110 minuts.

Taula 18. Valors òptims del front de Pareto

	T_1 (°C)	Δt_{1-2} (s)	β_2 (°C/min)	$Qualitat_{opt}$	$Temps\ de\ cicle_{opt}$ (s)
1	158,9	3260	2,06	$3,6389 \cdot 10^{-3}$	6661
2	158,9	2629	1,89	$3,9478 \cdot 10^{-3}$	6331
3	166,3	3476	2,60	$4,7922 \cdot 10^{-3}$	6102
4	164,3	3660	3,57	$5,6597 \cdot 10^{-3}$	5911

La optimització permet definir, de manera inequívoca, quins són els paràmetres més convenients de processat sense necessitat d'explorar tot l'espai de decisió dels paràmetres. Amb una exploració temptativa prèvia dels paràmetres del procés hi ha suficient per definir els límits raonables per a cada paràmetre en el procés d'optimització.

6. Avaluació d'impacte ambiental

L'aspecte mediambiental s'ha tingut en compte al llarg de tot el projecte. Donat que gran part del treball s'ha dut a terme mitjançant simulacions matemàtiques amb l'ordinador, la quantitat de residus s'ha minimitzat. L'única font de residus s'ha trobat en la part experimental, ja que totes les mostres que s'han fet servir han estat amb productes no reciclables. Malgrat això, prèviament a cada curat de les mostres, s'ha dut a terme una simulació prèvia amb l'ordinador per tal d'establir unes condicions òptimes i així treballar amb les condicions desitjades en tots els casos, assegurant-nos no haver de repetir experiments.

A més a més, la generació de residus s'ha reduït al màxim des del moment del càlcul de les formulacions de les mostres, ja que, per a cada curat, s'han calculat les quantitats exactes necessàries. En el cas de sobrar-ne, es guardaven en condicions tals que s'assegurava el bon estat d'aquestes per ser utilitzades en algun altre experiment.

Durant tot l'estudi s'ha tingut molt en compte el dipòsit adequat de tot el material utilitzat, per tal de ser portat a plantes de tractament adequades en les condicions que estableix la normativa corresponent.

7. Avaluació econòmica

El desenvolupament d'aquest projecte comporta dos tipus de despeses diferenciades: les associades als assajos realitzats (materials i instrumentació) i les associades al cost humà (hores treballades). Degut al baix cost dels materials, aquests no es tenen en compte:

Taula 19. Cost dels assajos realitzats

<i>Test</i>	<i>Quantitat d'assajos</i>	<i>Preu unitari (€/assaig)</i>	<i>Preu total (€)</i>
<i>DSC</i>	<i>20</i>	<i>50</i>	<i>1000</i>
<i>Conductivitat</i>	<i>2</i>	<i>50</i>	<i>100</i>
<i>TOTAL</i>			<i>1100</i>

Taula 20: Costos de personal

	<i>Preu unitari (€/h)</i>	<i>Dedicació (h)</i>	<i>Preu total (€)</i>
<i>Investigador tècnic</i>	<i>10</i>	<i>600</i>	<i>6000</i>
<i>Director 1</i>	<i>25</i>	<i>60</i>	<i>1500</i>
<i>Director 2</i>	<i>25</i>	<i>60</i>	<i>1500</i>
<i>TOTAL</i>			<i>9000</i>

Per tant, el cost total del projecte, considerant assajos i personal, és de 10100 €.

Conclusions

En aquest treball s'ha estudiat un sistema de curat dual basat en la policondensació epoxi-amina i homopolimerització dels grups epoxi en excés fent servir un iniciador latent per a aquesta segona etapa.

S'han determinat els paràmetres cinètics, calorimètrics i propietats termofísiques rellevants per a la simulació del processat de materials compostos reforçats.

S'ha definit un codi de simulació optimitzat basat en el mètode implícit de Crank-Nicolson que permet fer simulacions molt més eficients que els mètodes explícits des del punt de vista computacional.

S'han simulat diferents escenaris de processat on s'ha comprovat la bona separabilitat entre els processos de reacció degut a la latència i estabilitat del material després de la primera etapa de curat.

S'han aplicat metodologies basades en algorismes genètics i el concepte d'optimalitat de *Pareto* per tal d'optimitzar paràmetres de processat que permeten trobar un compromís òptim entre el temps de processat i la qualitat, avaluada en termes d'uniformitat durant el processat. S'ha vist que, a partir d'una exploració temptativa d'alguns paràmetres i la definició d'uns límits raonables el procés d'optimització genera una corba d'optimalitat de la qual es poden extreure informació molt valuosa per interpretar la influència d'aquests paràmetres en el processat.

En un futur, s'espera que es puguin validar experimentalment aquests conceptes basats en el curat dual i la optimització dels paràmetres de processat. Per a això, caldrà una determinació més precisa d'algunes propietats termofísiques com ara la conductivitat tèrmica.

Agraïments

Primerament m'agradaria agrair a en Xavier Fernández Francos i a en Xavier Ramis Juan, els meus directors, per l'oportunitat que m'han donat per poder desenvolupar aquest treball. Tant les seves ganes com predisposició a ajudar han fet que hagi estat més senzill dur a terme aquesta feina. La seva aportació en aquest treball ha estat fonamental.

En segon lloc, agrair a familiars i amics per l'ajuda que m'han proporcionat quan es necessitava, tant a nivell moral com a aspectes tècnics de la matèria, i per la paciència que han hagut durant el transcurs d'aquest treball.

Referències

- [1] M. Romero, Control del perfil de curat durant el processat de materials termostables duals basats en mescles tiol-epoxi, Universitat Politècnica de Catalunya, 2017.
- [2] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J.J Williams, Thermosetting polymers, Marcel Dekker, 2002.
- [3] E.A. Turi, Thermal characterization of polymeric materials, (1997).
- [4] O. Konuray, X. Fernández-Francos, X. Ramis, À. Serra, State of the art in dual-curing acrylate systems, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 178. doi:10.3390/polym10020178.
- [5] X. Ramis, X. Fernández-Francos, S. De La Flor, F. Ferrando, À. Serra, Click-based dual-curing thermosets and their applications, in: Q. Guo (Ed.), *Thermosets 2nd Ed. Struct. Prop. Appl.*, Elsevier, 2017.
- [6] W. Xi, H. Peng, A. Aguirre-Soto, C.J. Kloxin, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, Spatial and Temporal Control of Thiol-Michael Addition via Photocaged Superbase in Photopatterning and Two-Stage Polymer Networks Formation, *Macromolecules*. 47 (2014) 6159–6165. doi:10.1021/ma501366f.
- [7] D.P. Nair, N.B. Cramer, J.C. Gaipa, M.K. McBride, E.M. Matherly, R.R. McLeod, R. Shandas, C.N. Bowman, Two-Stage Reactive Polymer Network Forming Systems, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1502–1510. doi:10.1002/adfm.201102742.
- [8] X. Fernández-Francos, A.-O.A.-O. Konuray, A. Belmonte, S. De la Flor, À. Serra, X. Ramis, X. Fernandez-Francos, A.-O.A.-O. Konuray, A. Belmonte, S. De la Flor, A. Serra, X. Ramis, Sequential curing of off-stoichiometric thiol-epoxy thermosets with custom-tailored structure, *Polym. Chem.* 7 (2016) 2280–2290. doi:10.1039/c6py00099a.
- [9] O. Konuray, N. Areny, J.M. Morancho, X. Fernández-Francos, À. Serra, X. Ramis, Preparation and characterization of dual-curable off-stoichiometric amine-epoxy thermosets with latent reactivity, *Polymer (Guildf)*. 146 (2018) 42–52. doi:10.1016/j.polymer.2018.05.040.
- [10] J.M. Morancho, X. Ramis, X. Fernández-Francos, J.M. Salla, A.O. Konuray, À. Serra, Curing of off-stoichiometric amine-epoxy thermosets, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2018). doi:10.1007/s10973-018-7158-2.
- [11] J.L. Bailleul, V. Sobotka, D. Delaunay, Y. Jarny, Inverse algorithm for optimal processing of composite materials, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 34 (2003) 695–708. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00141-6.
- [12] E. Ruiz, F. Trochu, Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 36 (2005) 806–826. http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.021.
- [13] G. Struzziero, A.A. Skordos, Multi-objective optimisation of the cure of thick components, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 93 (2017) 126–136. doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.11.014.
- [14] E. Ruiz, F. Trochu, Multi-criteria thermal optimization in liquid composite molding to reduce

- processing stresses and cycle time, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 913–924. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.06.010>.
- [15] X. Sun, J.P. Gao, Z.Y. Wang, Bicyclic guanidinium tetraphenylborate: A photobase generator and a photocatalyst for living anionic ring-opening polymerization and cross-linking of polymeric materials containing ester and hydroxy groups, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8130–8131. doi:10.1021/ja802816g.
- [16] R.A. Venditti, J.K. Gillham, Relationship between the glass transition temperature (T_g) and fractional conversion for thermosetting systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 3–14. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970404\)64:1%3C3::AID-APP1%3E3.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1%3C3::AID-APP1%3E3.0.CO;2-S).
- [17] K.N. Marsh, International Union of Pure and Applied Chemistry., Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties, Blackwell Scientific Publications, 1987.
- [18] U. Hammerschmidt, V. Meier, New Transient Hot-Bridge Sensor to Measure Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Volumetric Specific Heat, *Int. J. Thermophys.* 27 (2006) 840–865. doi:10.1007/s10765-006-0061-2.
- [19] S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 1515–1532. <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200600404>.
- [20] X. Ramis, J. Salla, A. Cadenato, J. Morancho, Simulation of isothermal cure of A powder coating, *J. Therm. Anal. Calorim.* 72 (2003) 707–718. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1024562607857>.
- [21] S. Vyazovkin, Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 178–183. [http://dx.doi.org/10.1002/1096-987X\(20010130\)22:2%3C178::AID-JCC5%3E3.0.CO;2-#](http://dx.doi.org/10.1002/1096-987X(20010130)22:2%3C178::AID-JCC5%3E3.0.CO;2-#).
- [22] A.O. Konuray, X. Fernández-Francos, X. Ramis, Latent curing of epoxy-thiol thermosets, *Polym. (United Kingdom)*. 116 (2017). doi:10.1016/j.polymer.2017.03.064.
- [23] J.M. Salla, X. Ramis, Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures, *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996) 835–851. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10471>.
- [24] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, *Fundamentos de Transferencia de Calor*, 4a edició, Prentice Hall, 1999.
- [25] S.K. Ooi, W.D. Cook, G.P. Simon, C.H. Such, DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 3639–3649. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00600-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00600-X).
- [26] B.A. Rozenberg, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines, *Adv. Polym. Sci.* 75 (1986) 113–165.
- [27] X. Fernández-Francos, A.-O. Konuray, A. Belmonte, S. De la Flor, À. Serra, X. Ramis, Sequential curing of off-stoichiometric thiol–epoxy thermosets with a custom-tailored structure, *Polym. Chem.* 7 (2016) 2280–2290. doi:10.1039/C6PY00099A.

- [28] A. Hale, C.W. Macosko, H.E. Bair, Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers, *Macromolecules*. 24 (1991) 2610–2621. doi:10.1021/ma00009a072.

Llista de gràfics

Gràfic 1. Corbes $dx/dt - T$ i $x - T$ de l' experiència dinàmica del sistema dual	43
Gràfic 2. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de l'experiència isotèrmica de la primera etapa del sistema dual.....	44
Gràfic 3. Corbes $dx/dt - t$ i $x - t$ de l'experiència isotèrmica de la segona etapa del sistema dual.....	45
Gràfic 4. Transició vitria del sistema diferenciat per etapa del curat dual	48
Gràfic 5. Determinació per trams de la C_p de la mostra inicial (a), intermitja (b) i final (c)(a)	49
Gràfic 5. Determinació per trams de la C_p de la mostra inicial (a), intermitja (b) i final (c)	49
Gràfic 6. Evolució nodal de la temperatura en funció del programa tèrmic 1	50
Gràfic 7. Gràfic $x - t$ de la simulació 1 per les diferents temperatures T_1	51
Gràfic 8. Gràfic $x - t$ de la simulació 2 per les diferents temperatures T_1	52
Gràfic 9. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$	52
Gràfic 10. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	53
Gràfic 11. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$	53
Gràfic 12. Gràfic $T - t$ de la simulació 2 per a $T_1 = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$	54
Gràfic 13. Gràfic $T - t$ de la simulació 3 per a $T_1 = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	55
Gràfic 14. Gràfic $x - t$ de la simulació 3 per a $T_1 = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	56
Gràfic 15. Temps de cicle vs qualitat. Primera optimització.....	57
Gràfic 16. Temps de cicle vs qualitat. Segona optimització.....	58
Gràfic 17. Temps de cicle vs qualitat. Tercera optimització.....	58

Llista de taules

Taula 1. Masses equivalents de la DGEBA i la DETA i el BG.	14
Taula 2. Composició de la mescla reactiva.	15
Taula 3. Propietats termofísiques del filler.....	38
Taula 4. Restriccions del pas d'integració en funció de la conversió, temperatura o temps..	40
Taula 5: Resum de l'anàlisi calorimètrica inicial del curat de la formulació dual.	43
Taula 6: Resum de l'anàlisi calorimètrica de la primera etapa del curat dual.....	44
Taula 7: Resum de l'anàlisi calorimètrica de la segona etapa del curat dual.	45
Taula 8. Calor experimental de reacció.....	46
Taula 9. Dades de l'ajustament cinètic de la primera etapa del curat dual	46
Taula 10. Dades de l'ajustament cinètic de la segona etapa del curat dual.....	47
Taula 11. T_g experimental de les mostres per al sistema dual.....	47
Taula 12. Funcions $T_g - x$ pel sistema dual	48
Taula 13. C_p experimental de les mostres per al sistema dual	48
Taula 14. Valors de qualitat i temps de cicle per la simulació 1	51
Taula 15. Valors de qualitat i temps de cicle per la simulació 2.....	54
Taula 16. Valors de qualitat i temps de cicle de la simulació 3.....	56
Taula 17. Variables del programa d'optimització i els seus límits permesos.....	57
Taula 18. Valors òptims del front de Pareto	59
Taula 20. Cost dels assajos realitzats	61
Taula 21: Costos de personal	61

Llista de figures

Figura 1. Procés del curat de polímers termoestables	10
Figura 2. Policondensació epoxi-amina.....	12
Figura 3. Homopolimerització aniònica de grups epoxi iniciada per 1-metilimidazole (1 MI). 12	
Figura 4. Fórmules químiques dels reactius: DGEBA (a); DETA (b); BG (c)	14
Figura 5. Descomposició de la base latent BG per alliberar l'iniciador MI	14
Figura 6. Mettler DSC822e	16
Figura 7. Esquema del funcionament del mètode THB per mesurar la conductivitat tèrmica 19	
Figura 8. Model discretitzat de la peça de treball	28
Figura 9. Escenari tèrmic del programa de simulació per al processat del polímer	39